

N° d'ordre: 123

Année: 1972

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e Cycle) DE PHYSIQUE

(Physique nucléaire-option Chimie nucléaire)

par

Jean Pierre CANDY

Application du marquage au ^{14}C à l'étude de
l'adsorption du benzène gazeux
sur le nickel RANEY

Soutenue le 24 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S. J. TEICHNER Président

M. PRETTRE

J. TOUSSET

B. IMELIK

P. BUSSIÈRE

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e Cycle) DE PHYSIQUE

(Physique nucléaire - option Chimie nucléaire)

par

Jean Pierre CANDY

Application du marquage au ^{14}C à l'étude de
l'adsorption du benzène gazeux
sur le nickel RANEY

Soutenue le 24 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S. J. TEICHNER Président

M. PRETTRE

J. TOUSSET

B. IMELIK

P. BUSSIÈRE

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de radiochimie de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Je remercie Monsieur le Professeur PRETTRE de m'avoir accueilli dans cet Institut.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur IMELIK, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui m'a fait bénéficier de son expérience par ses conseils et ses critiques.

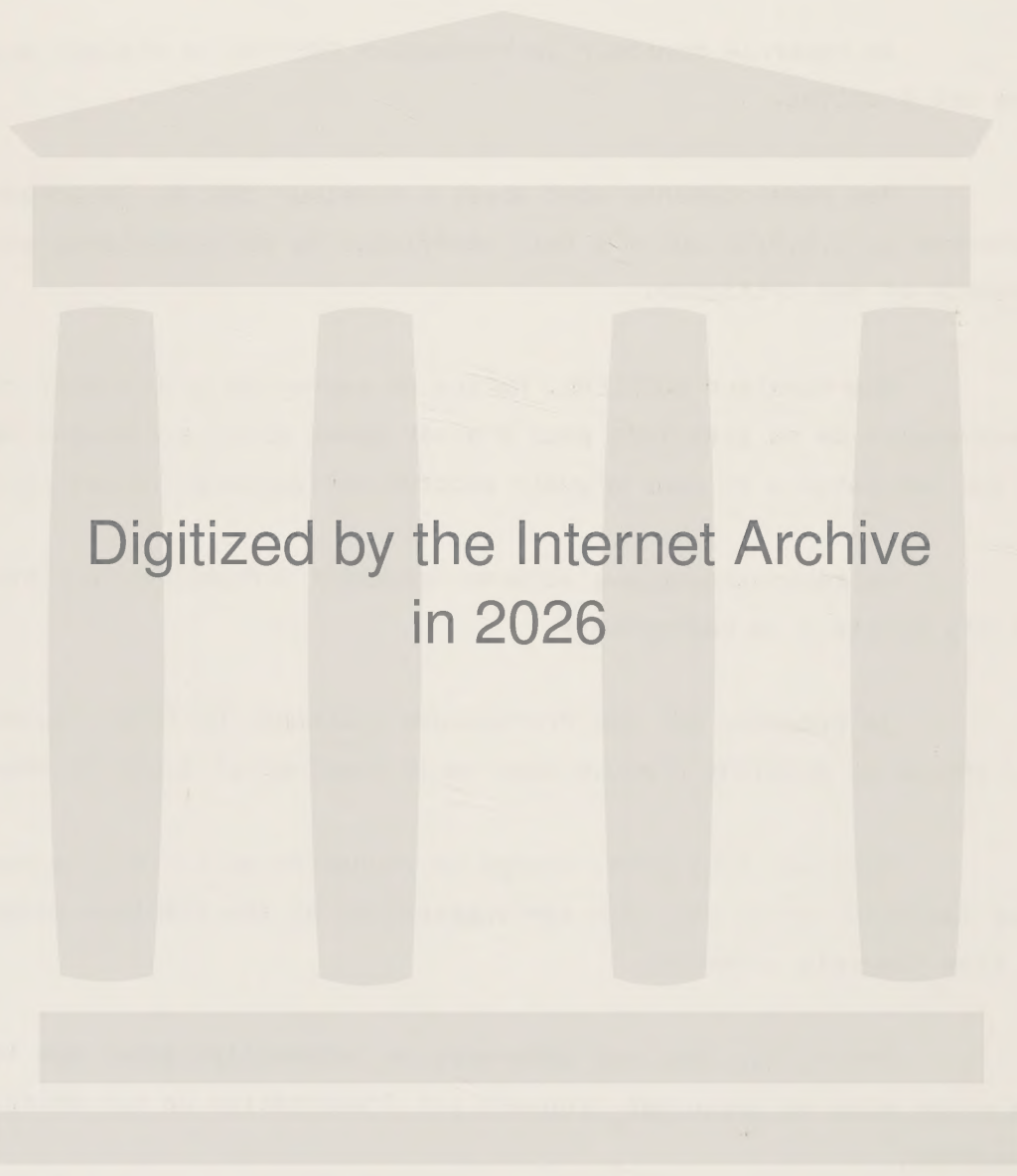
Que Monsieur BUSSIERE, Maître de recherche au C.N.R.S. trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir donné accès aux moyens matériels de son laboratoire et pour m'avoir accordé son appui en toutes circonstances.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur le Professeur TOUSSET qui m'a initié à la radiochimie.

Je remercie MM. les Professeurs TEICHNER, PRETTRE, TOUSSET et MM. IMELIK et BUSSIERE d'avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire.

Monsieur FOUILLOUX, Chargé de recherche au C.N.R.S. a considérablement facilité mon travail par ses suggestions et ses précieux conseils, je l'en remercie vivement.

Enfin, que tous mes camarades de laboratoire ainsi que tous ceux qui m'ont aidé et encouragé trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0026

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	p 1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET SUR LES METHODES</u> <u>EMPLOYEES</u>	p 3
I. <u>ASPECT THEORIQUE DE L'ADSORPTION</u>	p 3
II. <u>CHIMISORPTION SUR LES METAUX DE TRANSITION</u>	p 4
III. <u>METHODES DE MESURE CLASSIQUES</u>	p 5
IV. <u>UTILISATION DES TRACEURS RADIOACTIFS</u>	p 6
a - <u>Mesure directe de la quantité adsorbée</u>	p 6
b - <u>Radiomanométrie</u>	p 6
c - <u>Effets chimiques du rayonnement β sur le benzène</u>	p 6
d - <u>Effets isotopiques dus au ^{14}C</u>	p 7
e - <u>Décroissance radioactive</u>	p 8
f - <u>Conclusion</u>	p 8
<u>CHAPITRE II : CATALYSEUR ET REACTIF UTILISES</u>	p 9
I. <u>INTRODUCTION</u>	p 9
II. <u>DESCRIPTION DU NICKEL DE RANEY</u>	p 9
a - <u>Préparation</u>	p 9
b - <u>Composition chimique</u>	p 9
c - <u>Mesure de l'aire spécifique</u>	p 10
d - <u>Porosité</u>	p 10
e - <u>Nombre d'atomes superficiels</u>	p 10
f - <u>Hydrogène désorbé sous vide</u>	p 10
III. <u>PREPARATION DU BENZENE MARQUE</u>	p 11
a - <u>Appareillage</u>	p 11
b - <u>Décomposition du BaCO_3 par H_2SO_4</u>	p 11
c - <u>Carburation du lithium</u>	p 11

d - <u>Hydrolyse du carbure</u>	p 12
e - <u>Cyclisation de l'acétylène</u>	p 12
f - <u>Résultats</u>	p 13
 <u>CHAPITRE III : DISPOSITIFS DE MESURES</u>	p 15
I. <u>INTRODUCTION</u>	p 15
II. <u>REALISATION D'UN ENSEMBLE DE MICROPESEE SOUS VIDE POUSSE</u>	p 15
III. <u>MESURE DE LA PRESSION PARTIELLE DU BENZENE PAR RADIOMANOMETRIE</u> ..	p 16
a - <u>Introduction</u>	p 16
b - <u>Caractéristiques d'utilisation du scintillateur et de sa chaîne de comptage</u>	p 17
c - <u>Etude théorique de la géométrie de la chambre</u>	p 18
d - <u>Vérification expérimentale</u>	p 19
e - <u>Rendement de détection</u>	p 20
f - <u>Réalisation pratique</u>	p 20
g - <u>Etalonnage</u>	p 21
h - <u>Précision des mesures</u>	p 21
 <u>CHAPITRE IV : ADSORPTION DU BENZENE SUR LE NICKEL DE RANEY</u>	p 25
I. <u>MODE OPERATOIRE</u>	p 25
a - <u>Introduction du catalyseur dans la balance</u>	p 25
b - <u>Mesure de la quantité d'hydrogène dégagé</u>	p 26
c - <u>Etude de la composition de la phase gazeuse désorbée</u>	p 26
II. <u>ISOTHERMES D'ADSORPTION</u>	p 27
a - <u>Adsorption globale</u>	p 27
b - <u>Adsorption réversible</u>	p 28
c - <u>Adsorption irréversible</u>	p 29
 <u>CHAPITRE V : DISCUSSION</u>	p 31
I. <u>INTRODUCTION</u>	p 31
II. <u>ADSORPTION REVERSIBLE</u>	p 31
III. <u>ADSORPTION IRREVERSIBLE</u>	p 32
 <u>CONCLUSIONS</u>	p 35

INTRODUCTION

En catalyse hétérogène, l'adsorption des réactifs joue un rôle considérable dans le mécanisme réactionnel. L'action catalytique du nickel de Raney ⁽¹⁾ sur les doubles liaisons a été mise en évidence sur de nombreux composés, tant en phase liquide ^(2, 3) qu'en phase gazeuse ⁽⁴⁾. La connaissance de la forme du ou des complexes chimisorbés peut servir à expliquer sa grande réactivité dans les réactions d'hydrogénation des liaisons insaturées. Il semble que les composés aromatiques perdent leur énergie de résonance lors de l'adsorption, ce qui expliquerait la faible chaleur d'adsorption du benzène sur le nickel en poudre ⁽⁵⁾. L'hydrogénation du benzène sur le nickel de Raney, à température ambiante donne du cyclohexane ⁽⁶⁾. La réaction inverse a lieu à plus haute température ⁽⁷⁾. Il est couramment admis que le complexe chimisorbé soit le même pour ces deux réactions. On serait alors en présence d'un cas favorable pour une étude détaillée du mécanisme d'adsorption par l'intermédiaire des liaisons π sur le nickel de Raney.

A l'interface solide-gaz, les réactions sont généralement plus simples à interpréter que dans le cas solide-liquide, mais les isothermes d'adsorption de vapeurs organiques sur les métaux sont difficiles à mesurer avec les techniques habituelles car ces phénomènes ont lieu à des pressions très faibles et la phase gazeuse est souvent de composition complexe. La méthode de radiomanométrie à l'aide de molécules marquées, améliore la sensibilité tout en rendant possible la mesure de la pression partielle du gaz marqué. Nous l'avons donc employée pour mettre en évidence les adsorptions irréversible et réversible du benzène sur le nickel de Raney et tracer les isothermes correspondantes. Nous avons pour cela préparé et utilisé le benzène marqué au carbone 14 et monté une cellule de détection continue de ce réactif en phase gazeuse, liée à une balance enregistreuse.

La nature chimique, la texture et la structure du nickel de Raney influent sur son activité catalytique ⁽⁸⁾. Pour éviter toute variation de la composition du catalyseur, un seul lot de nickel provenant de la même préparation a été employé au cours de ce travail. L'analyse chimique a permis d'en doser les constituants. L'aire spécifique et la répartition des tailles de pores ont été déterminées par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

Nous avons caractérisé les produits désorbés sous vide après adsorption du benzène et mis au point un protocole expérimental limitant le nombre de paramètres à étudier. Pour vérifier que le cycle hexacarboné était conservé lors de l'adsorption irréversible, nous avons condensé dans l'azote liquide et analysé les produits dégagés par réaction de l'hydrogène avec le complexe adsorbé chimiquement. En supposant que tous les sites du nickel de Raney étaient initialement porteurs d'un atome d'hydrogène, nous avons tenté de relier la quantité d'hydrogène déplacée par l'adsorption irréversible d'une molécule de benzène, au nombre de sites occupés par le complexe adsorbé chimiquement, en tenant compte des hypothèses formulées par différents auteurs (9, 10, 11).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET SUR LES METHODES EMPLOYEES

I. ASPECT THEORIQUE DE L'ADSORPTION

L'interprétation la plus connue et la plus simple des phénomènes d'adsorption des gaz sur les solides date de Langmuir ⁽¹²⁾. Son équation est basée sur un modèle de molécules adsorbées en couche unimoléculaire localisée, sans interaction latérale. Pour une température donnée constante T, la fraction θ de la surface recouverte dépend de la pression P de l'adsorbat par la relation

$$\theta = \frac{\lambda P}{\lambda P + 1}$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{h \exp \left(\frac{Q}{RT} \right)}{kT (S_0) (2\pi m kT)^{0,5}}$$

Q représente la chaleur d'adsorption

m représente la masse d'une molécule de l'adsorbat

(S₀) étant la densité de sites actifs par cm² de surface du solide

k est la constante de Boltzmann, R celle des gaz parfaits et h, celle de Planck.

L'équation de Fowler-Guggenheim ⁽¹³⁾ rend compte des interactions latérales, par le terme W empirique. La correction est surtout valable pour les forts taux de recouvrement. Elle s'écrit :

$$P = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left(\frac{2\theta W}{RT} \right)$$

Brunauer, Emmett et Teller ⁽¹⁴⁾ ont basé leur théorie de l'adsorption physique sur un modèle de molécules adsorbées sur plusieurs couches. Ils écrivent l'équation de l'isotherme sous la forme suivante :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{cP}{(P_0 - P) \left[1 - \frac{P}{P_0} (c - 1) \right]}$$

m : masse adsorbée

m₀ : masse adsorbée en couche unimoléculaire

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température

de l'adsorption

c : constante dépendant de la chaleur de formation de la première couche.

Il faut remarquer que lorsque $\frac{P}{P^0}$ est faible, négligeable devant l'unité, on retrouve l'équation de Langmuir.

L'étude de la forme des isobares d'adsorption sur divers solides, a amené la distinction de deux types d'adsorption, l'une à basse température ne nécessitant pas d'énergie d'activation et qui peut être considérée comme le résultat d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption, l'autre à plus haute température qui dépend de la nature du couple solide-gaz.

La première met en jeu des forces de Van der Waals et peut donner lieu à une adsorption en couches polymoléculaires. On l'appelle adsorption physique. La seconde nommée adsorption chimique fait appel à des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle demande une certaine énergie d'activation et se limite à la formation d'une couche unimoléculaire. Elle aboutit souvent à la formation d'un véritable composé superficiel.

II. CHIMISORPTION SUR LES METAUX DE TRANSITION

Il est bien connu maintenant que la chimisorption de vapeurs peut se faire à température ambiante, et qu'elle s'accompagne très souvent d'une adsorption physique.

Sur les métaux de transition, en particulier le nickel, la chimisorption qui est caractérisée par un échange d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, serait due à un déficit d'électrons sur les deux dernières couches électroniques du métal ⁽¹⁵⁾. En effet, la structure électronique du nickel est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. Dix électrons participent donc aux liaisons. Sa cristallisation se fait dans le système cubique à faces centrées, chaque atome étant entouré de six voisins. Il faut donc qu'il y ait six niveaux très voisins susceptibles d'accepter 12 électrons. Or, il n'y a que 10 électrons et la bande d'énergie correspondante est donc incomplète. La chimisorption peut se produire, l'adsorbat donnant des électrons au nickel.

La chimisorption sur le nickel d'hydrocarbures insaturés a été largement étudiée. Pour l'éthylène, Selwood ⁽¹⁶⁾ a montré que l'adsorption se faisait simultanément sous forme associative et dissociative au-dessus de 28° C. L'influence de l'orientation des faces cristallines a été montrée ⁽¹⁷⁾. Quant au benzène, il a fait l'objet de nombreuses études à cause de la symétrie de sa molécule et de la présence de liaisons π très marquées ^(9, 10, 11).

La déshydrogénation du cyclohexane à 300° C sur catalyseur métallique donne du benzène ⁽⁷⁾, alors que la réaction inverse a lieu à plus basse température. Il semble que l'étape intermédiaire de ces deux réactions sur catalyseur au nickel, soit un même composé chimisorbé par liaisons covalentes sur des sites du métal. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles du complexe adsorbé faisant intervenir les liaisons π ⁽¹⁰⁾ ou une ouverture des liaisons C-H ⁽⁹⁾ et un nombre de sites occupés plus ou moins grand suivant que la molécule s'adsorberait à plat ou par un côté.

Dès 1929, Balandin ⁽¹¹⁾ admettait une adsorption à plat, le complexe adsorbé conservant la forme cyclique et étant lié à 6 atomes de l'adsorbant. Dans ce cas, les faces (111) du cristal de nickel sont les plus favorables et seuls les métaux présentant une distance interatomique comprise entre 2,4916 et 2,7746 Å conviennent. Le nickel en fait partie. Une mise au point de la théorie du multiplet en catalyse hétérogène a été faite en 1969 ⁽¹⁸⁾. Des études portant sur les variations d'aimantation ⁽¹⁹⁾ montrent que l'adsorption du benzène à la température ambiante entraîne la formation d'un composé superficiel chimiquement lié au nickel. A 150° C, l'adsorption de type Van der Waals, qui peut fausser les informations obtenues à température plus basse, est faible et l'effet de l'adsorption chimique d'une molécule de benzène correspond à celui de 3 à 5 molécules d'hydrogène. Plus récemment ⁽²⁰⁾, par mesure des variations de l'aimantation à saturation sous des pressions de benzène inférieures à 10⁻³ Torr (les quantités adsorbées physiquement sont alors négligeables), il a été trouvé que le nombre de liaisons mis en jeu lors de l'adsorption d'une molécule de benzène à température ambiante est voisin de 8. Par spectroscopie infra-rouge ⁽²¹⁾, il a été montré que le benzène perdait son caractère aromatique en s'adsorbant sur le nickel à 20° C. L'étude des échanges isotopiques hydrogène-tritium et hydrogène-deutérium semble indiquer que cette adsorption soit dissociative ^(22, 23). La présence d'hydrogène dans la phase gazeuse après adsorption de la première couche de benzène viendrait confirmer cette hypothèse ⁽²⁴⁾.

III. METHODES DE MESURE

Dans l'étude de l'adsorption en phase gazeuse, il est nécessaire de connaître simultanément, la température à laquelle se fait la réaction, la quantité de gaz adsorbée, et sa pression à l'équilibre. Outre les mesures d'aimantation ⁽¹⁹⁾ qui permettent de connaître le nombre de liaisons formées entre l'adsorbant et l'adsorbant para ou ferromagnétique, deux méthodes ont été couramment utilisées :

- la méthode gravimétrique qui apporte une connaissance précise de la

masse de gaz adsorbée sur le catalyseur mais ne permet pas une très bonne détermination de la température de l'échantillon.

- la méthode volumétrique qui ne permet pas de séparer l'adsorption sur les parois de l'enceinte mais permet un contact étroit entre le bain thermostatisé et l'échantillon.

Dans tous les cas, la pression de l'adsorbat est mesurée à l'aide de manomètres, le plus souvent à mercure.

IV. UTILISATION DES TRACEURS RADIOACTIFS

a - Mesure directe de la quantité adsorbée

La mesure de la masse adsorbée par détermination de l'activité de l'échantillon après adsorption de gaz marqué ⁽²⁵⁾ a été récemment appliquée ⁽²⁶⁾ à l'étude de l'adsorption du krypton marqué au krypton 85. Le parcours maximal du rayonnement β du ¹⁴C dans la matière étant huit fois plus faible que celui du ⁸⁵Kr, l'épaisseur limite de la couche d'échantillon dont l'activité après adsorption de molécules marquées au ¹⁴C puisse être détectée, est très petite (moins de 0,1 mm). En considérant l'activité spécifique du benzène marqué utilisé (16 mCi.mole^{-1}), cette méthode nous a semblée moins sensible que la méthode gravimétrique pour laquelle des masses d'échantillons de l'ordre de 500 mg sont utilisées avec une sensibilité de 10 μg .

b - Radiomanométrie

La mesure des pressions par manométrie classique ne permet pas de connaître la pression partielle d'un gaz dans un mélange. Les basses pressions sont, de plus, difficiles à mesurer avec précision.

La radiomanométrie fait appel à la mesure de l'activité d'un volume constant de gaz marqué à la pression à déterminer. Cette activité étant proportionnelle au nombre d'atomes radioactifs présents dans le volume de détection, il est possible de connaître la pression partielle d'un gaz marqué dans un de ses mélanges avec des gaz inactifs. La sensibilité de la méthode peut être ajustée au moyen de l'activité spécifique du gaz considéré. Par exemple, dans un volume de 50 cm^3 à la température ambiante, un gaz d'activité 10 mCi.mole^{-1} sous une pression de 1 Torr produit en moyenne $1,10^3$ désintégrations par seconde.

c - Effets chimiques du rayonnement β sur le benzène

L'autoradiolyse possible ^(27, 28) s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène et d'acétylène avec un rendement radiolytique de 0,035 et 0,02 respectivement. Il y a aussi formation de polymères avec un rendement de 0,5. La grande

résistance du benzène à l'action du rayonnement β semble venir de la délocalisation des liaisons π qui protègent les liaisons sigma. L'énergie cédée par l'électron incident se répartit sur l'ensemble de la molécule, la rupture d'une liaison C-C est alors très difficile.

Nous utilisons du benzène marqué au ^{14}C dont l'activité spécifique est de 16 mCi.mole^{-1} . Le maximum de radiolyse en 6 mois est alors de $1,2 \cdot 10^{-5}$ moles de benzène dégradées par mole initiale.

La désintégration du ^{14}C donne du ^{14}N . Le nombre de molécules détruites par ce processus en 6 mois est de $1,5 \cdot 10^{-8}$ mole par mole initiale.

d - Effet isotopique dû au ^{14}C

En supposant une répartition statistique des atomes de ^{14}C dans les différentes molécules de benzène, la probabilité de marquage d'une molécule par x atomes de ^{14}C , P_x est :

$$P_x = \frac{6!}{x!(6-x)!} \left(\frac{n}{6N}\right)^x$$

N est le nombre total de molécules et n le nombre total d'atomes de ^{14}C . Dans notre cas, les probabilités de marquage par 2 et 3 atomes, par rapport à la probabilité de marquage par 1 atome sont respectivement de : $P_1/P_2 = 10^4$ et $P_1/P_3 = 1,7 \cdot 10^8$. L'effet isotopique possible sera donc principalement dû aux molécules marquées par un atome de ^{14}C .

Le remplacement d'un atome de ^{12}C par un atome de ^{14}C dans la molécule de benzène ne change pas ses propriétés chimiques, deux isotopes ayant par définition le même nombre d'électrons. Cependant, l'augmentation de la masse de l'atome de carbone fait varier l'énergie de la molécule de benzène ainsi que l'énergie de liaison du complexe formé lors de son adsorption sur le nickel. La constante d'équilibre d'adsorption sera différente pour les molécules marquées ou non ; il y a effet isotopique.

Le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 (l'indice 1 correspondant aux molécules marquées, l'indice 2 aux molécules non marquées) est égal au rapport des constantes d'équilibre des produits initiaux avec le complexe activé. On arrive alors, pour des molécules polyatomiques, à des expressions ⁽²⁹⁾ où les fréquences de vibration des molécules réagissantes et du complexe activé ont une large part. Malheureusement, celles-ci ne sont pas connues pour le complexe formé lors de l'adsorption du benzène sur le nickel de Raney. Il faut cependant remarquer que l'effet isotopique n'est sensible que dans le cas où un atome de ^{14}C participe à la liaison adsorbat-adsorbant, il dépend donc de la forme du complexe

adsorbé. Dans le cas du complexe π ⁽¹⁰⁾, c'est la molécule de benzène considérée comme un tout qui est liée au nickel. Le rapport des masses des molécules marquées et non marquées est de 1,025, l'effet isotopique est sans doute très faible. Selon la théorie des multiplets ⁽¹⁸⁾, le benzène est lié au nickel par ses six atomes de carbone. L'énergie de la liaison $^{14}\text{C-Ni}$ n'intervient que pour $\frac{1}{6}$ de l'énergie totale de liaison du complexe adsorbé. Dans l'hypothèse de l'adsorption par deux carbones, il y a une chance sur trois pour que, dans une molécule marquée, l'un de ceux-ci soit un atome de ^{14}C , l'effet isotopique ne serait donc sensible que pour une molécule marquée sur trois en moyenne.

Il semble donc que quelle que soit la forme du complexe adsorbé envisagé, l'effet isotopique possible est très limité. L'erreur qu'il introduit porte uniquement sur la mesure de la pression de benzène à l'équilibre d'adsorption. La proportion de molécules marquées étant très faible, l'effet isotopique n'intervient pas dans la mesure de la masse adsorbée qui se fait par gravimétrie.

e - Décroissance radioactive

Il faut remarquer que la période du ^{14}C (5730 ans) est très longue et n'entraîne pas de correction de décroissance radioactive pour la durée de notre travail. En effet, après un an, le rapport du nombre d'atomes de ^{14}C restant au nombre d'atomes initial est de 0,9999.

f - Conclusion

En six mois, le nombre de molécules de benzène dégradées par l'effet du rayonnement β est négligeable. L'effet isotopique, malheureusement impossible à chiffrer exactement, nous semble cependant inférieur aux erreurs expérimentales. La décroissance radioactive est totalement négligeable pour la durée de nos expériences.

CHAPITRE II

CATALYSEUR ET REACTIF UTILISES

I. INTRODUCTION

Comme le font ressortir les mises au point sur ce sujet ^(8, 30), les différences dans la composition des divers nickels de Raney peuvent expliquer la divergence des résultats publiés sur la quantité d'hydrogène adsorbée ou désorbée par ce solide. Pour éviter toute variation de la composition du catalyseur, un seul lot de nickel provenant de la même préparation a été employé au cours du présent travail. Il est cependant nécessaire d'en rappeler les principales caractéristiques.

Nous avons utilisé comme réactif, le benzène marqué au ¹⁴C que nous avons préparé à partir de carbonate de baryum, par une méthode utilisée pour le comptage du ¹⁴C par scintillation liquide ⁽³¹⁾.

II. DESCRIPTION DU NICKEL DE RANEY

a - Préparation

Ce catalyseur a été préparé à partir d'un alliage de nickel et d'aluminium très pur titrant 46 % de nickel, par attaque à la soude 6 N à l'ébullition. Il est lavé puis conservé dans la soude N.

b - Composition chimique

Une ampoule de verre contenant un échantillon du nickel de Raney séché à 100° C sous vide est cassée dans une solution méthanol-brome afin de doser le nickel et l'aluminium à l'état métallique qui passent en solution, le résidu insoluble correspondant à l'alumine n'a pas, pour ce composé, été observé. La méthode suivie pour doser la teneur des différents constituants a déjà été décrite ⁽³²⁾. Les résultats en sont résumés dans le tableau I où les teneurs sont exprimées en % du poids total. Par des mesures magnétiques, il a été déduit que l'Al métallique est présent sous forme de solution solide plus ou moins parfaite ⁽²⁾.

TABLEAU I

composés	Ni	Al	Na
teneurs	94,5 %	4,7 %	0,18 %

c - Mesure de l'aire spécifique

Le traitement suivant la transformée de B.E.T. des données gravimétriques de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide permet de calculer une aire spécifique de $87 \text{ m}^2/\text{g}$ lorsque l'échantillon est désorbé sous vide à température ambiante.

d - Porosité

L'existence d'une hystérésis dans l'isotherme d'adsorption d' N_2 traduit la présence d'une porosité ouverte. Il a été trouvé que les pores ayant un diamètre de $42 \text{ \AA}$ sont les plus abondants.

e - Nombre d'atomes superficiels

S'il est admis que la géométrie des sites adsorbants du catalyseur joue un rôle essentiel dans l'affinité avec l'adsorbat ⁽¹⁸⁾, en supposant que les sites actifs soient constitués par les atomes de nickel, le paramètre cristallin étant de $3,52 \text{ \AA}$, on doit considérer les configurations suivantes, représentées sur la figure 1 :



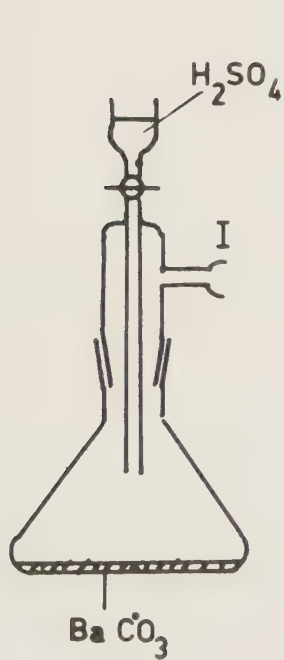
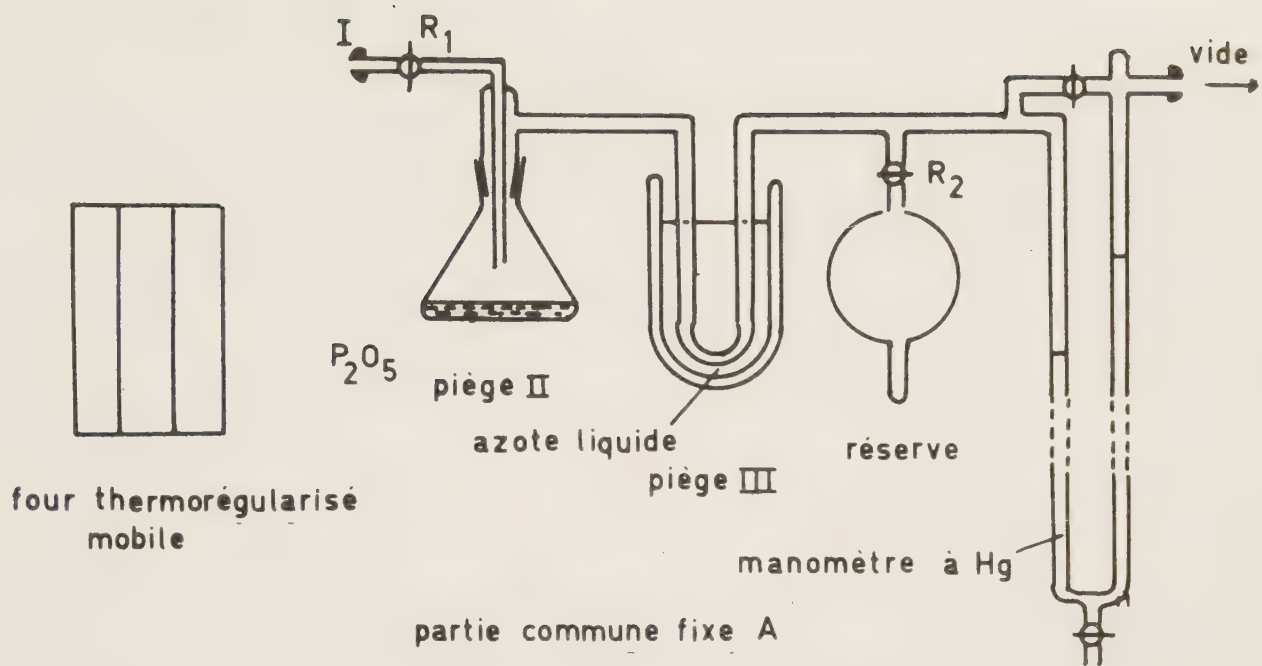
Figure 1. Différents plans cristallins du nickel.

D'après les données de la figure 1, nous pouvons calculer la surface occupée par chaque plan cristallographique dans le cristal de nickel. Nous trouvons respectivement : $S_{(100)} = 12,39 \text{ \AA}^2$, $S_{(110)} = 17,52 \text{ \AA}^2$, $S_{(111)} = 10,73 \text{ \AA}^2$. Soit une surface totale de $40,64 \text{ \AA}^2$.

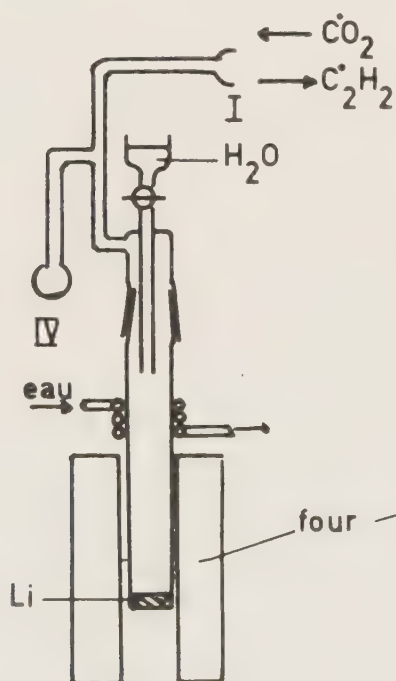
Nous admettons une équipartition des divers plans, chaque atome de nickel occupe alors une aire de $6,77 \text{ \AA}^2$ et 1 gramme d'un échantillon de $87 \text{ m}^2/\text{g}$ possède $12,8 \times 10^{20}$ atomes superficiels.

f - Hydrogène désorbé sous vide

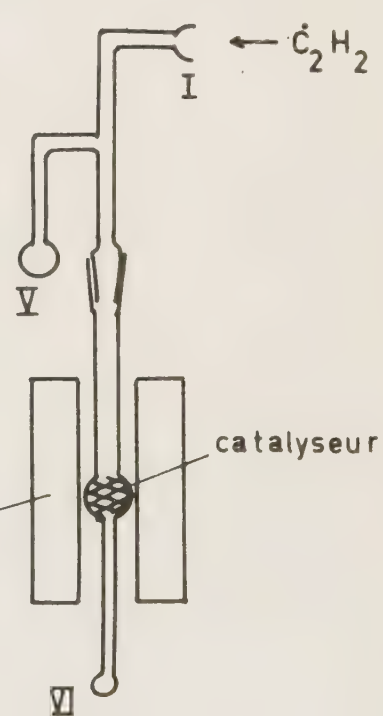
Sur un catalyseur similaire, par mesure simultanée du coefficient d'aimantation à saturation, il a été trouvé que l'hydrogène est fixé sous forme d'un complexe superficiel Ni-H. La quantité d'hydrogène désorbé sous vide à 300° C est de l'ordre de 30 ml/g . ⁽²⁾



réacteur B



réacteur C

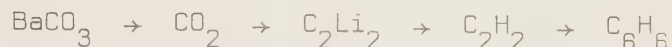


réacteur D

APPAREILLAGE UTILISE POUR LA SYNTHÈSE DU BENZÈNE
FIGURE 2

III. PREPARATION DU BENZENE MARQUE

Nous avons utilisé une méthode ^[31] qui permet d'obtenir du benzène très pur, avec un rendement élevé à partir de CO_2 . Une amélioration portant sur la diminution du volume mort des différents réacteurs utilisés permet d'approcher le taux de conversion théorique. Le composé de départ est le BaCO_3 et la suite des réactions peut être schématisée :



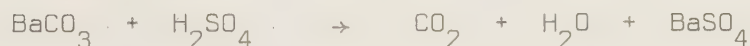
a - Appareillage

Il se compose d'une partie commune fixe (A) sur laquelle on peut adapter par le rodage sphérique I (figure 2)

- le réacteur en verre "Pyrex" (B) pour la décomposition du BaCO_3 .
- le réacteur (C) en acier inoxydable pour la carburation du Li et la décomposition du carbure par l'eau.
- le réacteur (D) pour la cyclisation du C_2H_2 .

b - Décomposition du BaCO_3 par H_2SO_4

La décomposition du BaCO_3 se fait dans le réacteur B à l'aide d'acide sulfurique R.P. de densité 1,83, suivant la réaction :



Après introduction du carbonate, l'ensemble de l'appareillage est mis sous vide. Nous avons utilisé l'acide sulfurique pour sa faible tension de vapeur à la température ambiante et son fort pouvoir déshydratant. Le CO_2 formé passe sur du P_2O_5 (piège II) qui retient les traces de vapeur d'eau qui sont entraînées. Le début de la réaction se faisant sous vide, le dégagement de CO_2 est violent, l'acide sulfurique doit être introduit lentement. Lorsque la réaction est terminée, la pression de CO_2 reste constante. On le condense alors à la température de l'azote liquide dans la réserve V_0 et on l'isole du reste de l'appareillage par le robinet R_2 .

c - Carburation du lithium

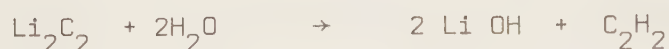
Cette réaction se fait à 600°C dans le réacteur C suivant l'équation :



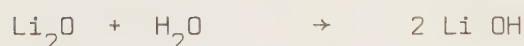
Le lithium est préalablement dégazé sous vide à 600° C. Le CO₂ venant de la réserve V₀ repasse sur le piège II et est admis dans le réacteur sous une pression ne dépassant pas 60 Torr. La réaction est lente. Les dernières traces de CO₂ sont condensées dans l'ampoule IV puis détendues dans le réacteur après fermeture de R₁. Ceci a pour effet de diminuer considérablement le volume mort de l'appareillage et de diminuer la quantité de CO₂ résiduel.

d - Hydrolyse du carbure

Cette réaction se fait dans le même réacteur que la précédente après refroidissement.



L'oxyde de Li et l'excès de Li donnent lieu à des réactions parasites :



Ces réactions sont exothermiques, le réacteur doit être refroidi par un bain d'eau et l'hydrolyse menée goutte à goutte. Le C₂H₂ se dégage accompagné d'une grande quantité d'H₂. La vapeur d'eau entraînée est à nouveau éliminée par le piège II, tandis que l'hydrogène est évacué par le système de pompage et que l'acétylène est condensé à la température de l'azote liquide dans le piège III. Lorsque la réaction est terminée et que tout l'hydrogène est pompé, l'acétylène est transféré dans la réserve V₀.

e - Cyclisation de l'acétylène

Elle se fait sur un catalyseur au vanadium et chrome supportés sur silice-alumine (fourni par Kali Chemie A. G., Pr N° 582), dans le réacteur D, suivant la réaction :



Après dégazage sous vide à 350° C du catalyseur, durant 3 heures, l'acétylène est admis dans le réacteur ramené à 60° C et s'adsorbe presque complètement. Les dernières traces d'acétylène sont condensées dans l'am-

poule V puis, après fermeture de R_1 , détendues dans le réacteur. La quantité d'acétylène qui ne s'adsorbe pas est ainsi réduite au minimum. Le benzène est chassé de la surface du catalyseur par chauffage à 150°C et condensé dans l'ampoule VI qui est ensuite scellée sous vide.

f - Résultats obtenus

La quantité de carbonate de barium initiale est de 11 grammes contenant 88,16 mg de carbonate marqué (activité initiale : 20 mCi dans 160 mg). Nous avons obtenu 0,480 g de benzène (d'où un rendement global de 67 %) que nous avons dilué dans 2 g de benzène inactif. Une étude par chromatographie en phase vapeur et par spectrométrie infra-rouge a été faite sur quelques gouttes de cet échantillon. Il n'a pas été décelé de trace d'impuretés.

Une nouvelle dilution dans 34 g de benzène inactif amène l'activité spécifique théorique à : $16\text{ mCi}\cdot\text{mole}^{-1}$.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS DE MESURES

I. INTRODUCTION

La grande réactivité du nickel de Raney vis-à-vis de l'oxygène, du mercure, des hydrocarbures, etc et l'emploi du benzène, solvant des matières organiques, comme adsorbat, imposait la réalisation d'une enceinte réactionnelle uniquement composée de verre et de métal dans laquelle un vide poussé puisse être obtenu. La présence sur le catalyseur de grande quantité d'hydrogène, dont une partie est désorbable sous vide à température ambiante ⁽³³⁾ et le fait que de l'hydrogène soit dégagé hors de l'adsorption de la première couche de benzène sur du nickel à la température ambiante ⁽²⁴⁾, nous ont amené à prévoir un dispositif de mesure de la quantité d'hydrogène recueilli lors de la mise sous vide de l'enceinte réactionnelle et à mettre au point une méthode de mesure de la pression partielle de benzène à l'aide de benzène marqué. Une étude chromatographique a pu être faite sur des échantillons de la phase gazeuse.

II. REALISATION D'UN ENSEMBLE DE MICROPESEE SOUS VIDE POUSSE

Nous avons utilisé une microbalance Sartorius (figure 3) dont nous avons remplacé les joints en caoutchouc par des joints d'or. La cage de la balance, en acier inoxydable, a été passivée par le mélange $\text{NaF} + \text{HNO}_3$. Les deux tubes laboratoires, entourant les fils de suspension et les nacelles, une jauge à conduction, une jauge à ionisation ainsi qu'un tube de verre A ont été raccordés à la cage de la balance par l'intermédiaire de raccords verre métal, de brides métalliques et de joints d'or. Sur le tube A sont soudés une jauge de pression à condensateur M.A.T., le radiomanomètre décrit au paragraphe VII et les vannes métalliques d'arrivée des gaz et de mise sous vide de l'enceinte. Pour permettre des traitements thermiques à températures élevées, le tube contenant la nacelle porte-échantillon est en quartz. L'ensemble est donc exempt de graisses ou de caoutchouc.

Le système de pompage décrit sur la figure 4 est constitué d'une pompe à palettes et de deux pompes à diffusion de mercure montées en cascade. La pompe à palettes est isolée du vide primaire par un piège à zéolithe destiné à retenir les vapeurs d'huile et par un robinet à pointeau de "Teflon".

Entre les pompes à diffusion de mercure et la balance, nous avons monté un piège de grande surface intérieure plongé dans de l'azote liquide. Les dernières traces de vapeur de mercure sont éliminées par un piège à feuille d'or. L'ensemble du système de pompage et de ses pièges, jusqu'au raccordement au vide primaire est réalisé d'une seule pièce. Une jauge de Mac-Léod est soudée à la réserve de vide primaire.

Les variations de masse, mesurées à l'aide de la balance Sartorius à compensation électrique de surcharge sont suivies par un millivoltmètre enregistreur de type M.E.C.I. Nous utilisons dans toutes nos expériences la sensibilité $\times 10$ qui permet d'apprécier le $1/100$ de mg. La balance utilisée étant du type à fléau à bras égaux, l'utilisation comme tare d'une substance de densité voisine de celle de l'échantillon, permet d'éliminer la correction due à la poussée d'Archimède.

Toutes nos expériences sont faites à température proche de l'ambiante. Une thermorégularisation efficace des tubes laboratoires est obtenue à l'aide d'un bain d'eau à température constante à plus ou moins $0,1^\circ \text{C}$.

L'étalonnage de la compensation électrique de surcharge de la balance est fait grâce à un poids étalon de 100 mg.

III. MESURE DE LA PRESSION PARTIELLE DU BENZENE PAR RADIOMANOMETRIE

a - Introduction

La radiomanométrie a été bien étudiée dans le cas de gaz marqués par des radioéléments émetteurs de rayonnements γ ou β de grande énergie (34) car l'emploi d'un détecteur de type Geiger Müller ou d'un scintillateur NaI (II) impose la présence d'une fenêtre absorbant une grande partie de l'énergie.

L'utilisation d'un monocristal de CaF_2 dopé à l'Europium (fourni par Nuclear Enterprises G. B.) comme scintillateur permet d'allier l'avantage d'une grande inertie chimique à celui d'une faible surface et autorise le contact direct avec le gaz radioactif. Son rendement lumineux est 3 fois supérieur à celui du verre scintillant, il est alors possible de mesurer la pression de benzène marqué au ^{14}C , émetteur de rayonnement β de très faible énergie (156 Kev), qui est entièrement arrêté par 0,09 mm d'Al.

Les faibles pressions auxquelles nous opérons imposent un volume d'échantillon non négligeable. L'efficacité de comptage dépend alors de l'angle solide sous lequel le scintillateur "voit" les molécules marquées et de l'absorption du rayonnement par les molécules de gaz radioactives ou

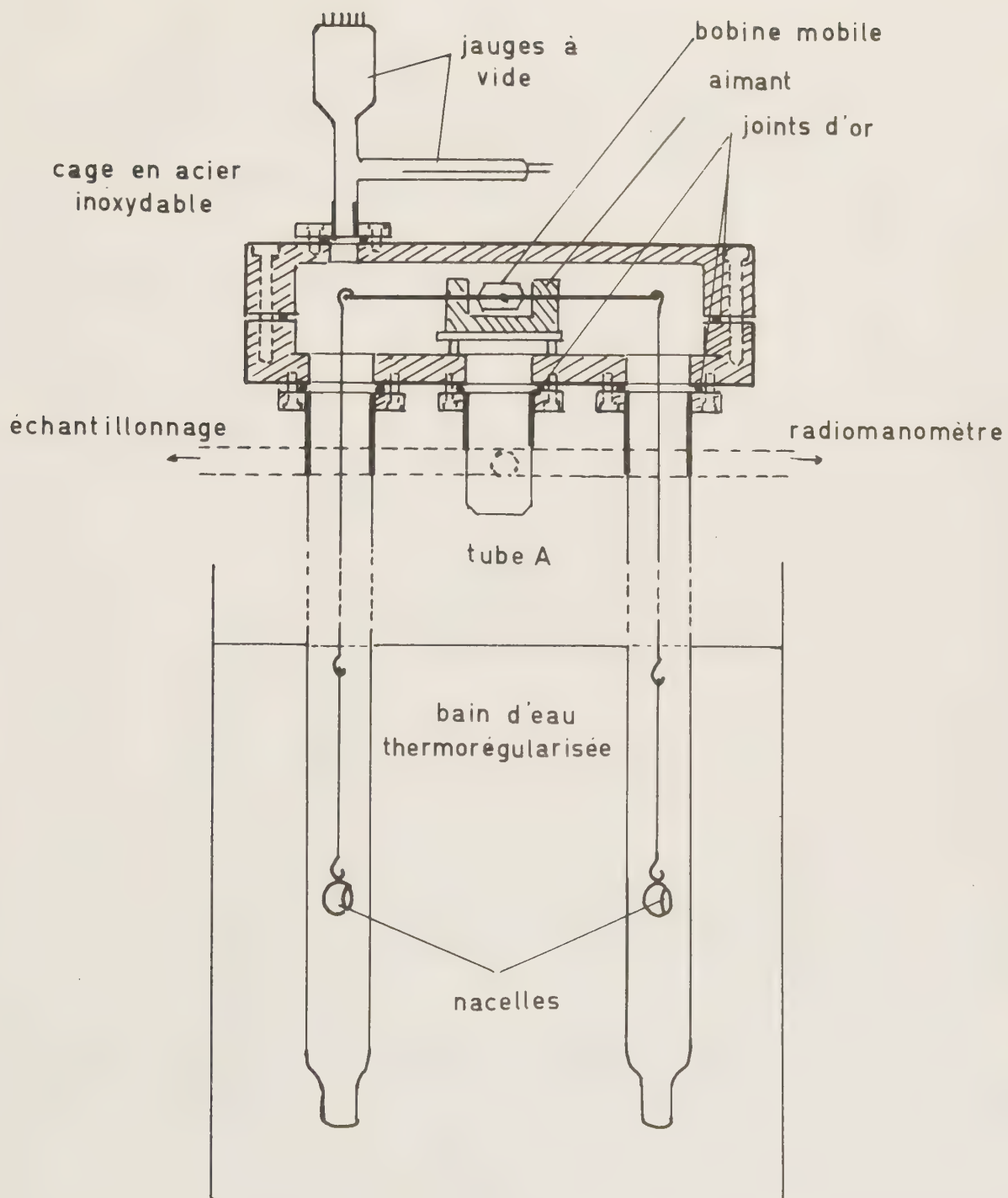


FIGURE 3 - MICROBALANCE

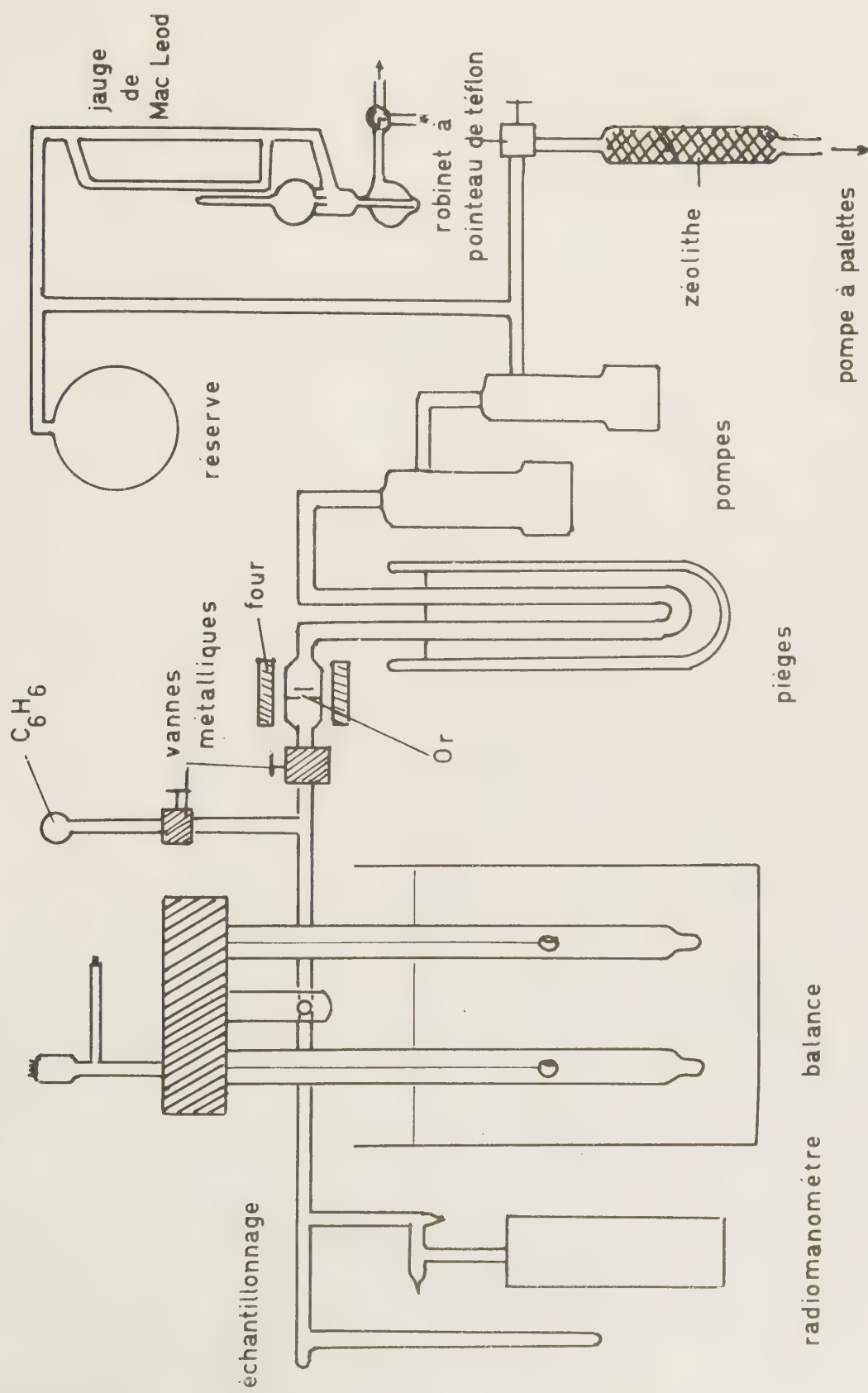


FIGURE 4 - APPAREIL UTILISÉ POUR L'ADSORPTION DU BENZÈNE

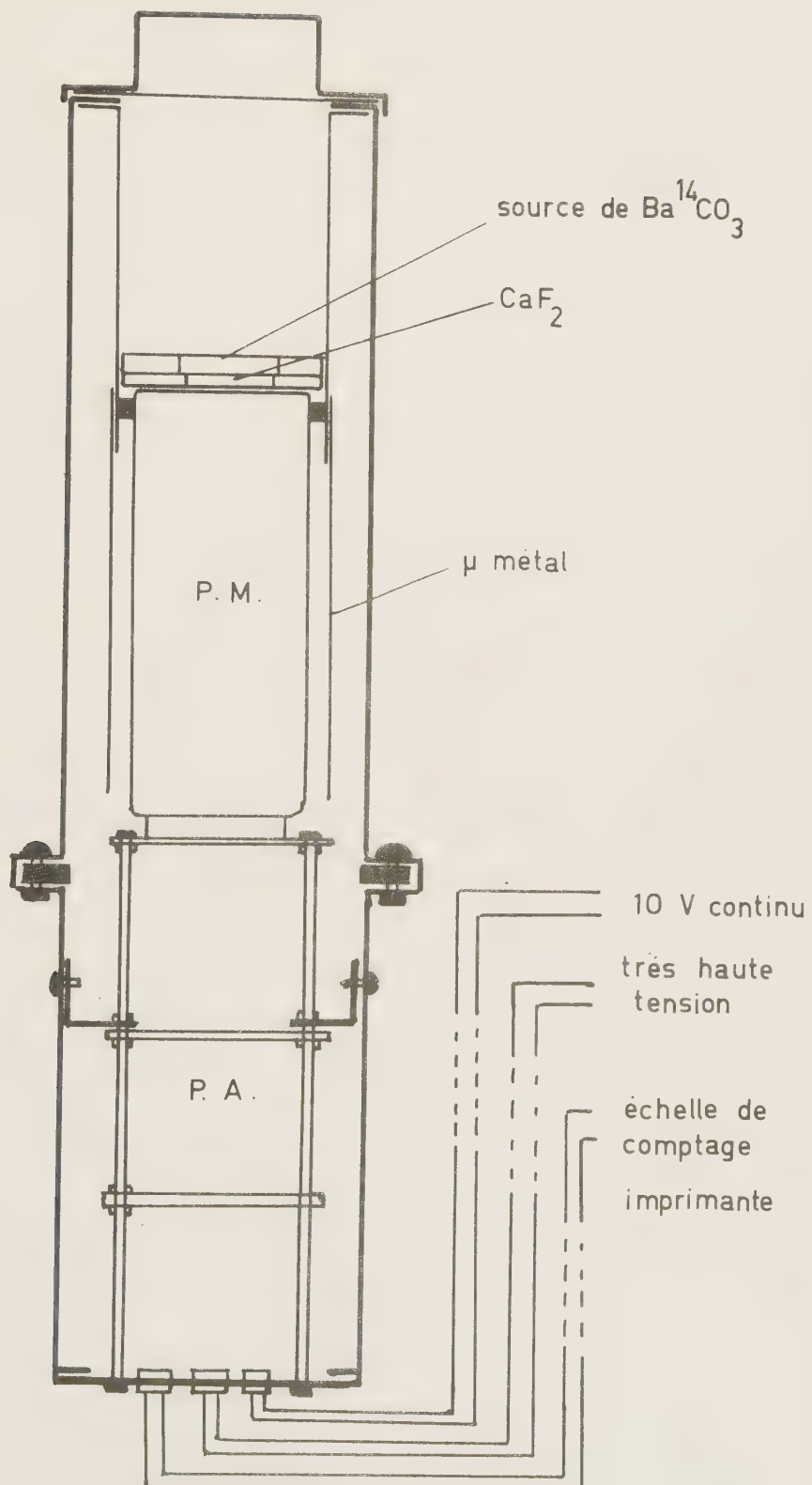


FIGURE 5 - DISPOSITIF DE DETECTION DES SCINTILLATIONS

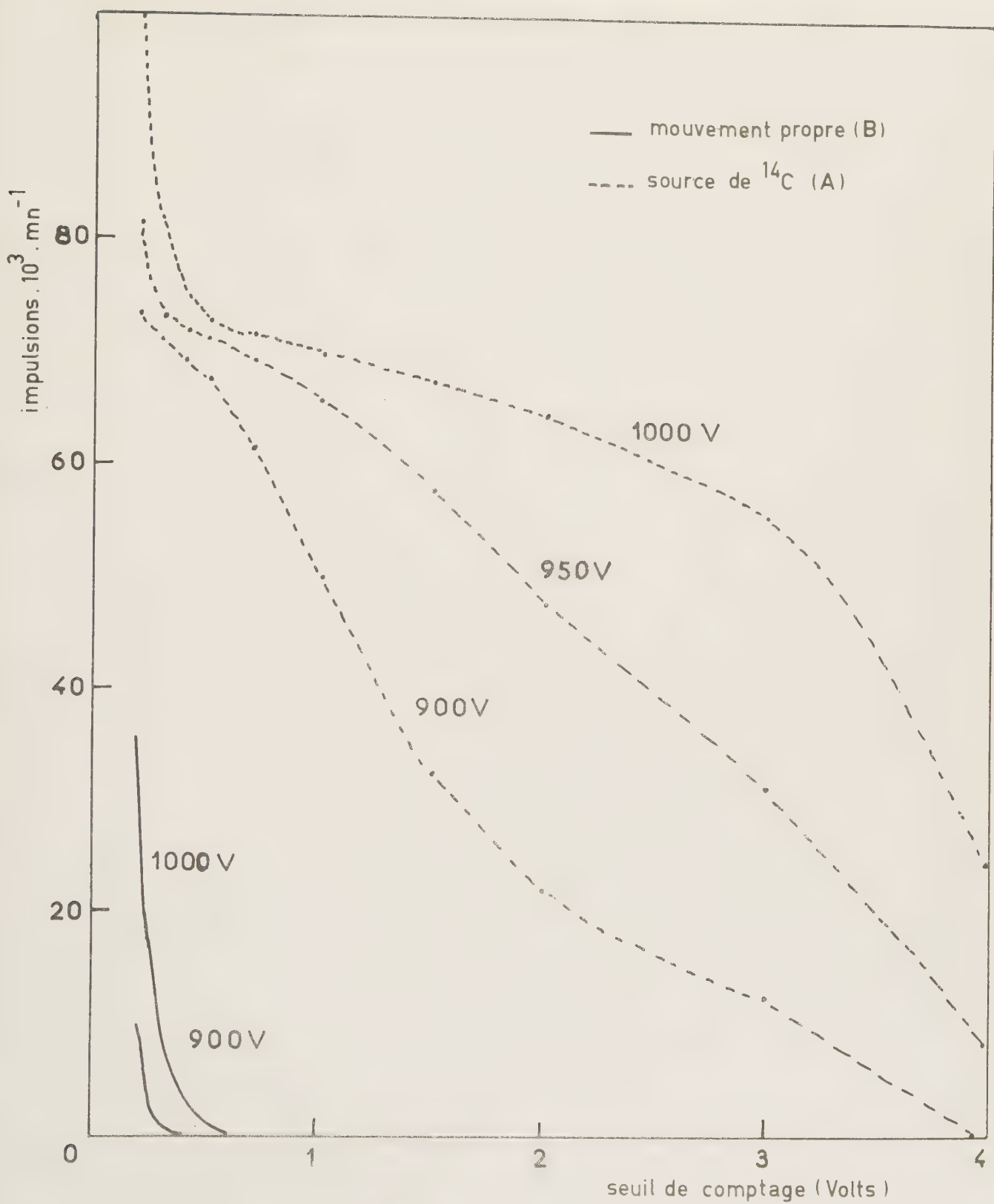


FIGURE 6 - INFLUENCE DU NIVEAU DE DISCRIMINATION SUR LE TAUX DE COMPTAGE

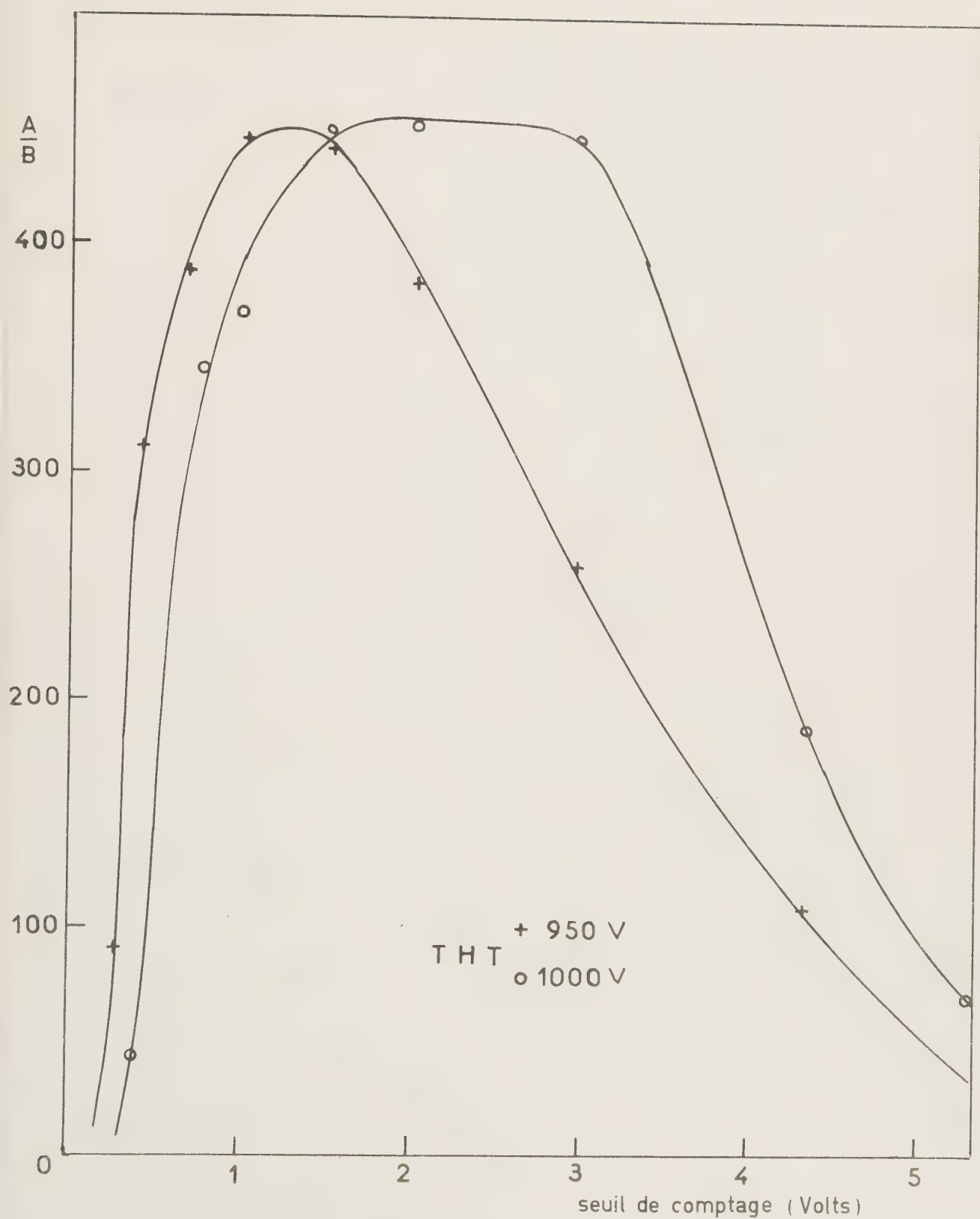


FIGURE 7 - INFLUENCE DU NIVEAU DE DISCRIMINATION SUR LE RAPPORT
TAUX DE COMPTAGE SOURCE / MOUVEMENT PROPRE

non. Une approche théorique de la géométrie optimale du volume de détection nous a semblé souhaitable, avant de passer aux réalisations pratique et expérimentale.

b - Caractéristiques d'utilisation du scintillateur et de sa chaîne de comptage

Le choix du détecteur s'étant porté sur un monocristal de CaF_2 (Eu), pour les raisons énoncées précédemment, le principe de repérage des rayonnements est basé sur la scintillation dont voici un bref rappel.

Dans un cristal minéral, les états énergétiques des électrons périphériques sont représentés par des bandes d'énergie continues permises séparées par des bandes interdites. Dans un cristal isolant, la bande inférieure, appelée bande de valence est remplie, tandis que la bande supérieure, appelée bande de conduction est vide. Elles sont séparées par une bande d'énergie interdite de quelques électrons-Volt. Les électrons sont libres de se déplacer dans les bandes permises. Par interaction avec le rayonnement, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction en laissant des trous positifs dans la bande de valence. La présence d'atomes d'impureté (Eu) dans le réseau cristallin produit des niveaux énergétiques localisés dans la bande normalement interdite. Si ces niveaux sont libres, les électrons se déplaçant à leur voisinage, dans la bande de conduction, peuvent y pénétrer. Leur retour à l'état normal s'accompagne alors d'une émission de photons.

La détection et l'amplification de l'énergie lumineuse émise lors de la scintillation se fait à l'aide d'un photomultiplicateur (P.M.) de type E.M.I. 9514 S que nous avons choisi pour son faible mouvement propre et sa grande efficacité. Les impulsions électriques délivrées par le P.M. sont amplifiées par un préamplificateur de gain 15 linéaire de 0 à 6 volt. Elles varient de 0 à 5 volt, ce qui permet d'attaquer directement une échelle de comptage C.R.C."Echo 10 P" à seuil réglable de 0,2 à 10 volt. Une imprimante Sedelec à faible temps d'impression (quelques millisecondes) est reliée à l'échelle de comptage. Elle autorise des comptages répétés de durée moyenne, ce qui permet de suivre les variations de la pression au cours du temps. La haute tension est délivrée par une alimentation "CRC ALS 349" réglable de 0 à 3 KV.

Nous avons voulu, avant d'enfermer le monocristal de CaF_2 dans la chambre de détection, déterminer les valeurs des paramètres pour un fonctionnement optimal de l'ensemble de la chaîne de comptage. Pour cela, nous avons réalisé une enceinte étanche à la lumière à l'intérieur de laquelle le P.M., protégé par une enveloppe de "mu-métal" est directement relié à la chaîne

de division de la haute tension et au préamplificateur. Les différentes connexions électriques se font par des prises normalisées rendues étanches à la lumière. Le scintillateur est maintenu en position sur la face sensible du P.M. par un masque de plexiglass. Le tout est coiffé d'un chapeau étanche à la lumière (figure 5). Les différentes manipulations (mise en place de la source solide de CaCO_3 et son retrait) se font en chambre noire pour éviter toute excitation parasite du CaF_2 et du P.M.

Les impulsions obtenues sont étudiées à l'aide d'un oscilloscope, sélectionnées et comptées. Nous avons constaté un temps de montée du signal électrique de l'ordre de μs . Les valeurs obtenues pour le mouvement propre, B, le taux de comptage A de la source durant le même temps et le rapport $\frac{A}{B}$ pour différentes valeurs de la haute tension et du seuil V sont reportées sous forme de courbes (figures 6 et 7).

Nous avons choisi comme valeur de la haute tension : 1000 V et comme seuil de discrimination : 2 V car pour ces deux valeurs, la courbe $\frac{A}{B} = F(V)$ passe par un maximum très aplati.

c - Etude théorique de la géométrie de la chambre

Le volume de détection se présente sous la forme d'un cylindre droit de hauteur h_1 et de surface de base S, celle-ci étant la face sensible du détecteur. A l'aide de tables ⁽³⁵⁾ on calcule l'efficacité géométrique G_h pour une source étendue homogène mince, de même surface que le détecteur, perpendiculaire à l'axe du cylindre, en fonction de la distance h source-détecteur. On sait d'autre part que la loi empirique d'absorption des rayonnements β par la matière est du type :

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{m}{S}\right)$$

A : activité après traversée de l'absorbant

A_0 : activité initiale

$\frac{\mu}{\rho}$: coefficient d'absorption massique avec μ le coefficient d'absorption linéaire et ρ la masse volumique de l'absorbant

m : la masse d'absorbant

S : la surface de l'absorbant, perpendiculairement au rayonnement.

Le coefficient d'absorption massique est approximativement indépendant de la nature de l'absorbant. Il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ si m et S sont exprimés respectivement en mg et cm^2 . Dans le cas du benzène, on peut écrire l'équation précédente sous la forme :

$$A = A_0 \exp(-\mu' h)$$

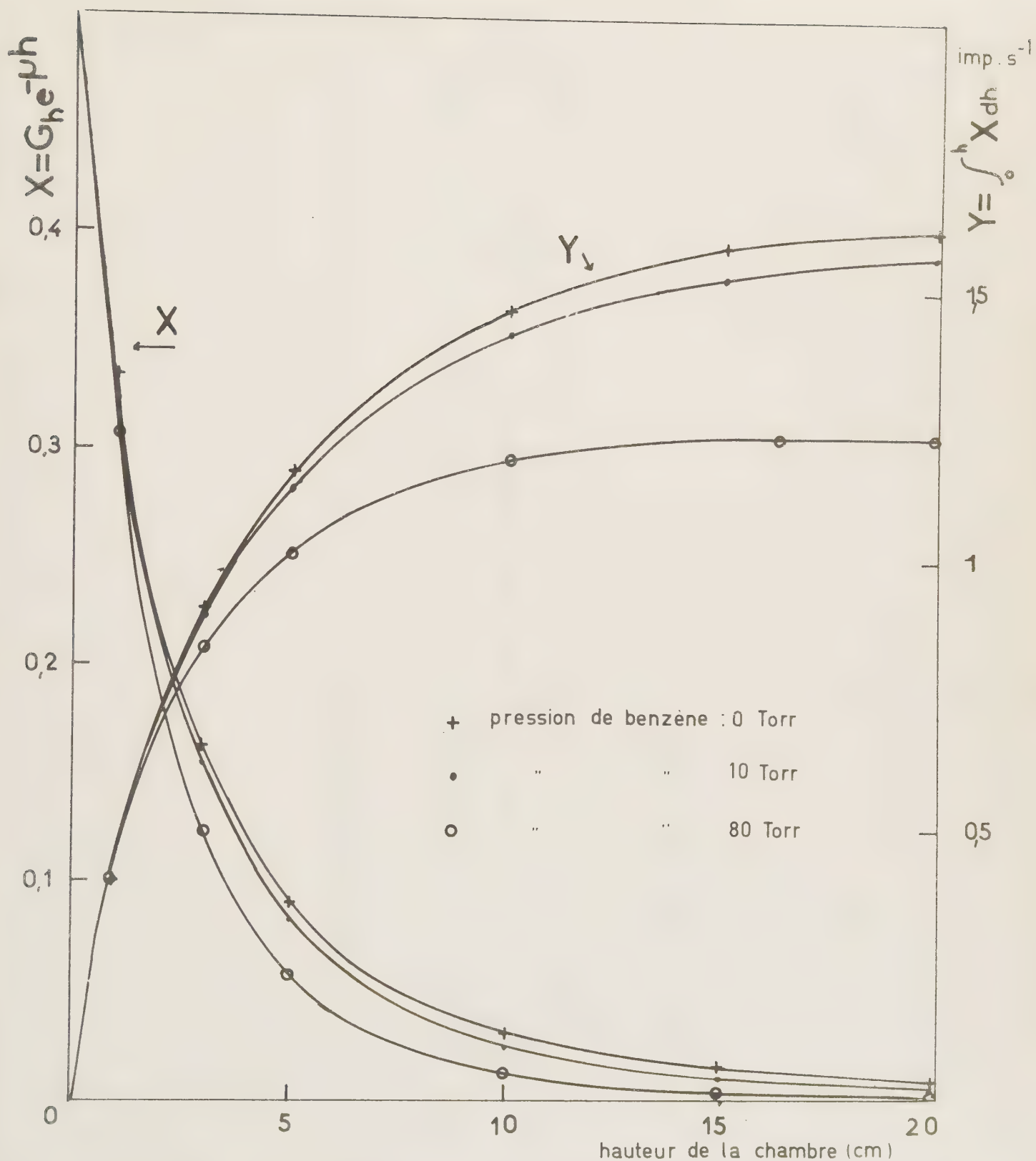


FIGURE 8 -TAUX DE COMTAGE THEORIQUE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DE LA CHAMBRE , POUR DU BENZENE D'ACTIVITE 1 des.sec⁻¹.cm⁻³

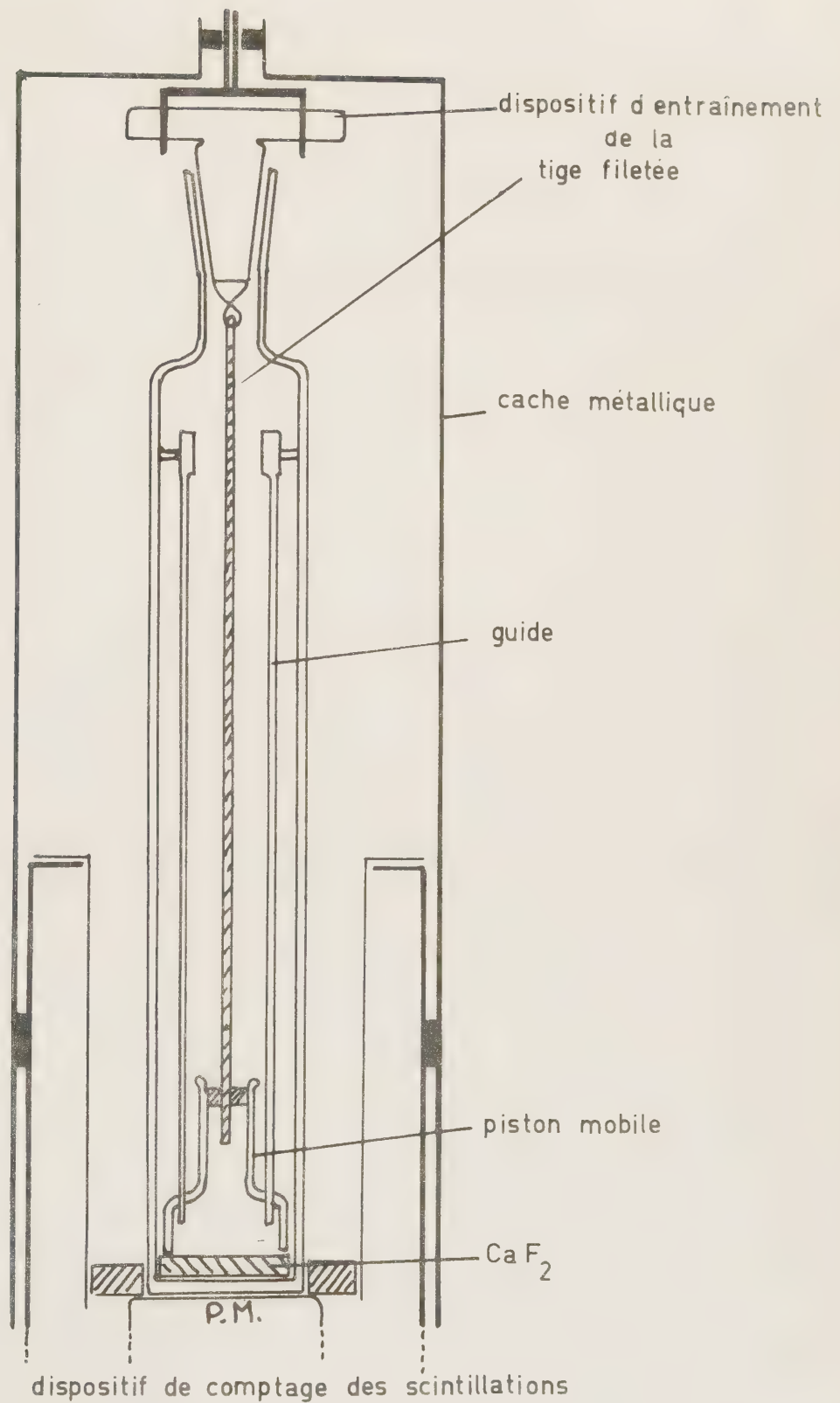


FIGURE 9 - CHAMBRE A VOLUME UTILE DE HAUTEUR VARIABLE

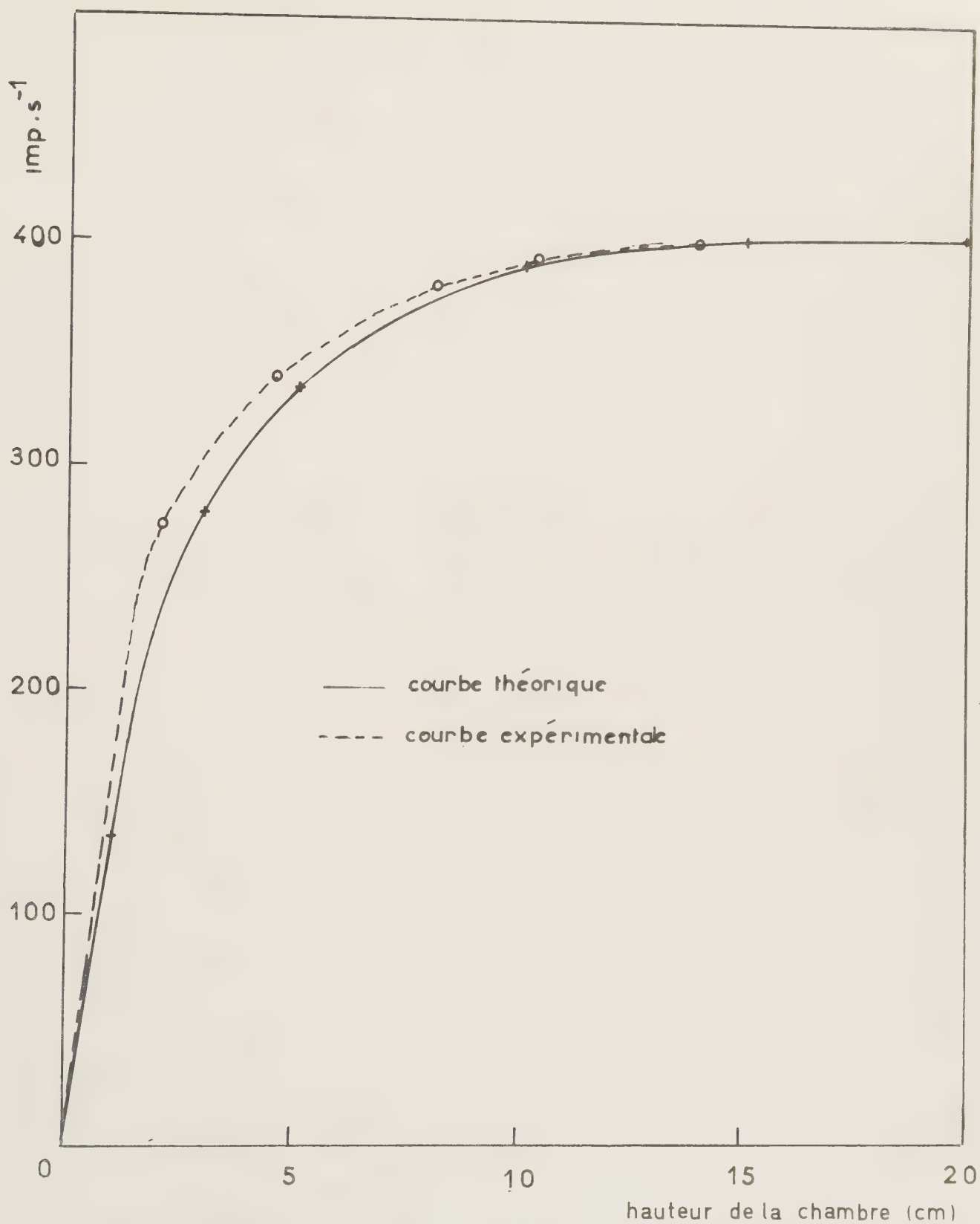


FIGURE 10 - INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU VOLUME DE DETECTION
SUR LE TAUX DE COMPTAGE

Le coefficient d'absorption μ' dépendra alors de la pression de benzène et aura comme valeur : $1,13.10^{-3}.P$ si P est exprimé en Torr.

Une tranche mince d'épaisseur dh , de gaz d'activité spécifique A_0 enverra donc à travers le détecteur, une activité :

$$dA = A_0 \frac{P}{RT} SG_h \exp(-\mu'h)dh$$

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

A un volume de hauteur h_1 , correspond l'activité A_1 obtenue en intégrant l'équation précédente, h variant de 0 à h_1

$$A_L = \int_0^{h_1} dA$$

Connaissant pour chaque valeur de h , G_h et $\exp(-\mu'h)$, il est possible de calculer : $X = G_h \exp(-\mu'h)$ et, par planimétrie, de déterminer $Y = \int_0^h X(h)dh$ pour différentes valeurs de P . Les diverses courbes obtenues sont tracées sur la figure 8, Y représente alors l'activité reçue par le détecteur en fonction de la hauteur de chambre (h), pour un gaz sous une pression P , d'activité telle que $A_0 \frac{P}{R} \frac{S}{T} = 1 \text{ des.s}^{-1}$.

A l'aide des valeurs obtenues pour Y_h , il est possible de calculer la forme de la courbe donnant l'activité reçue en fonction de la pression de gaz marqué, pour une hauteur de chambre donnée. La courbe obtenue est pratiquement droite pour P compris entre 0 et 2 Torr.

d - Vérification expérimentale

L'étude théorique ayant montré qu'il était inutile de dépasser une hauteur de chambre de 15 cm, nous avons réalisé un montage dans lequel la hauteur de volume utile était constamment variable de 1 cm à 15 cm à l'aide d'un piston écran qui peut coulisser dans l'enceinte de détection par l'intermédiaire d'une tige filetée (figure 9). La pénétration du rayonnement β du ^{14}C est suffisamment faible pour que le piston de verre de 1 mm d'épaisseur élimine bien tout le rayonnement du gaz radioactif hors du volume utile.

Après nous être placés dans les conditions optimales définies précédemment (paragraphe III) de réglage pour la chaîne de détection et de comptage, nous avons introduit dans l'enceinte une pression $P = 80,4$ Torr de benzène marqué, d'activité : $0,222 \text{ mCi.nole}^{-1}$ (dilution de 8,66 mg de benzène actif initial dans 616,23 mg de benzène inactif). La variation du taux de comptage A , en fonction de la hauteur h du volume utile donne la courbe

expérimentale $A = f(h)$ (figure 10). Celle-ci suit bien la courbe théorique obtenue précédemment, à un facteur multiplicatif près, représentant le rendement de la chaîne de détection. La différence que l'on remarque pour les faibles hauteurs de chambre qui va dans le sens de l'augmentation des comptages est due à la rétrodiffusion du rayonnement β par le piston, dont il n'a pas été tenu compte lors de l'étude théorique.

e - Rendement de détection

Dans le cas où $h = 10$ cm, donc pour un volume de chambre de 50 ml, sous une pression de 80,4 Torr de benzène d'activité 0,222 mCi.mole, le nombre de désintégrations par seconde est de : $1,8 \cdot 10^3$. On compte en réalité : 70 imp/s, l'efficacité globale est donc de : 4 %.

Il apparaît de la courbe Y_3 de la figure 8 que le nombre des électrons émis touchant la surface sensible du détecteur, par rapport au nombre total de désintégrations, est théoriquement de 12 %. Il est alors possible de calculer l'efficacité de comptage du scintillateur et de sa chaîne électronique. Nous avons trouvé 33 %, ce qui constitue un bon résultat vu la faible énergie maximale des β du ^{14}C .

f - Réalisation pratique

Les études préliminaires ont montré que la hauteur optimale de la chambre est de 10 cm quand sa surface de base est égale à celle du scintillateur (5 cm^2). Nous avons réalisé une enceinte en "Pyrex" de telles dimensions. L'une des bases est soigneusement dressée de façon à assurer un contact étroit avec le scintillateur et une transmission maximale des impulsions lumineuses. Une possibilité de circulation des gaz a été prévue, l'arrivée se faisant suivant l'axe de la chambre par un tube concentrique de 10 mm de diamètre, le retour par le sommet de l'enceinte. Pour éviter toute entrée parasite de lumière et pour assurer une certaine souplesse mécanique à l'ensemble, des raccords souples verre-métal-verre précédés de pièges à lumière ont été soudés aux tubes d'amenée et de retour des gaz. Le tout est recouvert de peinture glycérophtalique noir-mat et enfermé dans l'enceinte métallique close, contenant le photomultiplicateur et son préamplificateur, déjà décrite au paragraphe III.

Une variation de température de 3°C autour de la température ambiante entraîne une variation de 1 % sur le nombre de molécules présentes dans la chambre pour une pression donnée. De plus, le mouvement propre du scintillateur et du photomultiplicateur varie avec la température. Une thermorégularisation à $29 \pm 0,5^\circ \text{C}$ a été réalisée à l'aide d'un thermomètre à

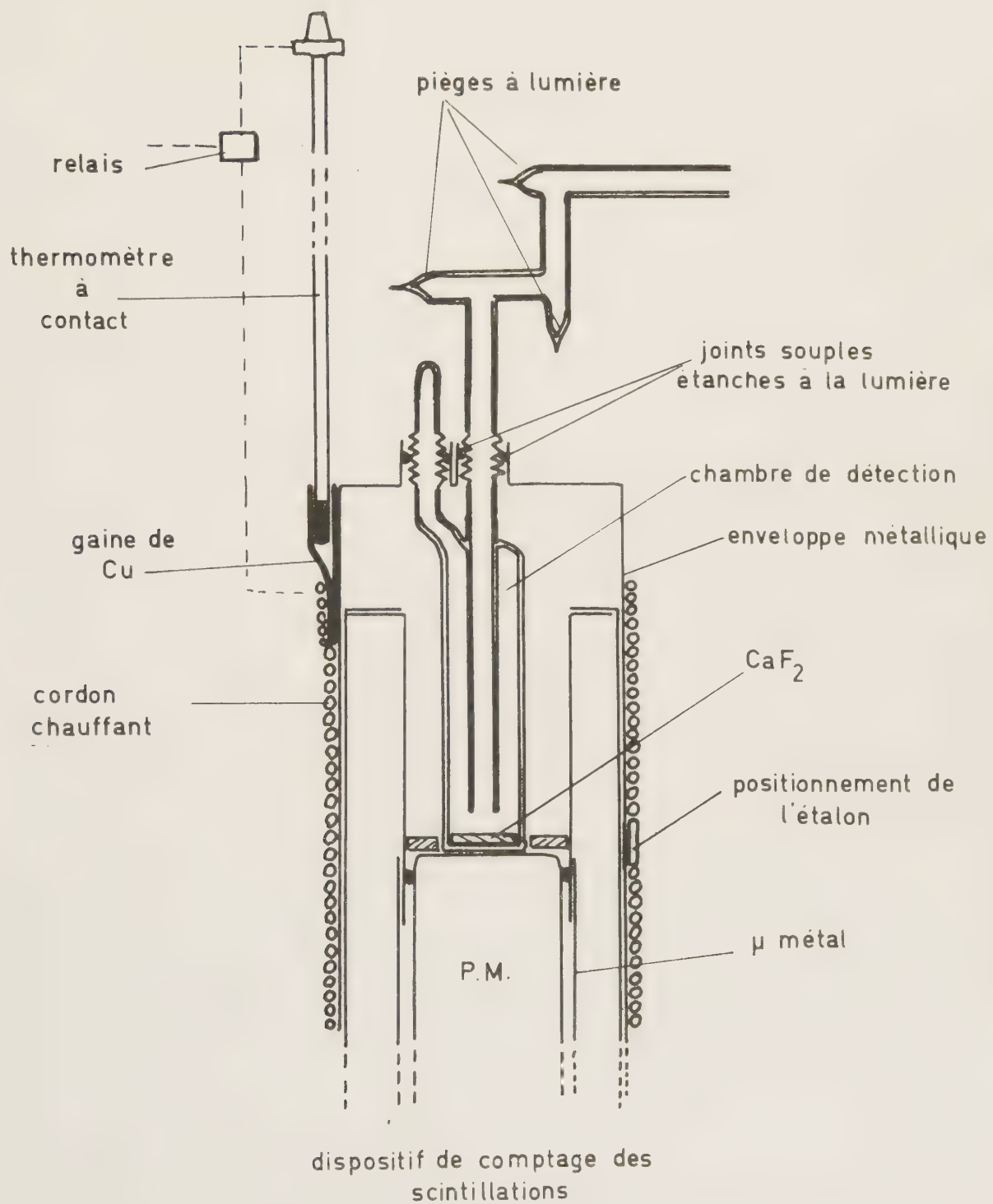


FIGURE 11 - RADIOMANOMETRE

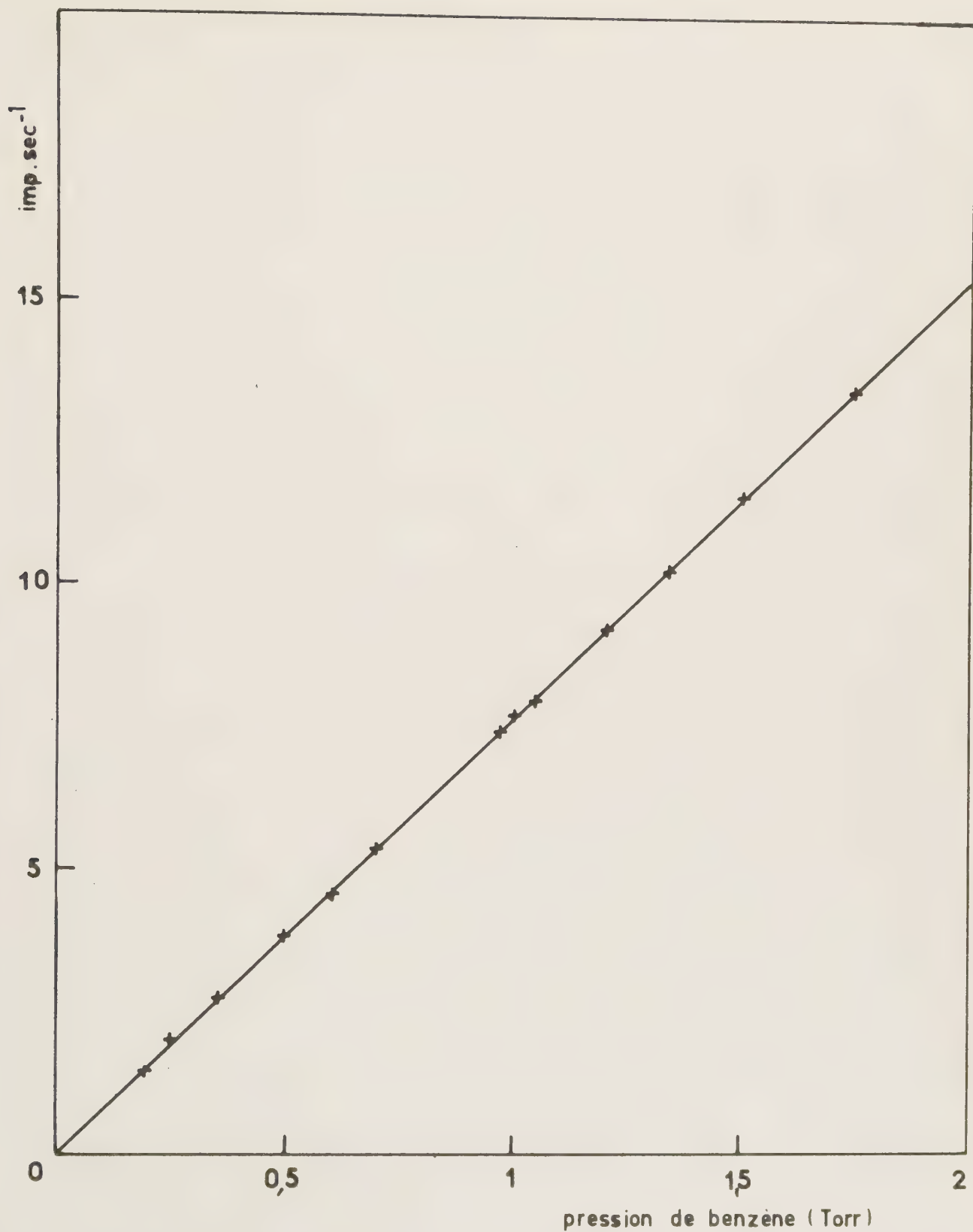


FIGURE 12 - ETALONNAGE DU RADIOMANOMETRE

contact et d'un cordon chauffant enroulé autour de l'enceinte métallique.

Une source de ^{226}Ra émetteur γ , en équilibre avec ses descendants radioactifs pouvant être placée dans un logement en position repérée à la hauteur de la pastille de CaF_2 sert de source étalon. Nous pouvons ainsi vérifier la constance des caractéristiques de l'ensemble de la chaîne de détection et de comptage. En 200 secondes, le comptage de l'étalon et du bruit de fond ont été respectivement en moyenne de : 49 420 et 560 impulsions. L'ensemble de l'appareillage de radiomanométrie est schématisé dans la figure 11.

g - Etalonnage

Les tensions de vapeur saturante du benzène en fonction de la température sont bien connues avec une assez bonne précision ^(36, 37). En particulier, cette pression est de 1 Torr à $-36,7^\circ\text{C}$. Nous avons relié l'activité comptée par le détecteur à la pression de benzène marqué par l'intermédiaire du repérage de la température du point le plus froid de l'enceinte réactionnelle.

La chambre de détection est reliée à un tube de verre mince (I) dont l'extrémité contient une petite quantité de benzène marqué dans laquelle plonge entièrement une sonde à résistance de platine étalonnée (100 ohm à 0°C). A tout instant, la mesure de la résistance est possible grâce à un pont de Wheastone A.O.I.P. au 1/100 d'ohm près. Le tube (I) plonge dans une grande masse d'alcool éthylique (0,751) contenue dans un Dewar refroidi à -90°C . Le réchauffement est très lent : 5°C en 20 minutes à -30°C . Toutes les 200 secondes, l'activité est comptée et la valeur de la résistance déterminée. La connaissance des valeurs correspondantes de R, T, et $P_{(\text{C}_6\text{H}_6)}$ permet de tracer la courbe : $A = f(P)$ sur la figure 12. Pour des pressions faibles, cette courbe est une droite ⁽³⁴⁾. Nous l'avons vérifié expérimentalement pour des valeurs de P variant de 0 à 2 Torr, avec une pente de :

$$77,5 \text{ imp.s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$$

Il faut remarquer que cet étalonnage reste valable pour la mesure de la pression partielle du benzène marqué, dans un mélange de gaz inactifs dont la masse molaire de chacun des constituants est inférieure à 80 g et pour des pressions totales ne dépassant pas 2 Torr.

h - Précision des mesures

La longue période du ^{14}C permettant de négliger la décroissance radioactive, nous devons mesurer un phénomène purement aléatoire. Un certain

nombre de déterminations successives est effectué dont les valeurs obéissent aux lois de la statistique. Mathématiquement, la probabilité P_{N_i} d'observer la valeur N_i lorsque la valeur moyenne n a été déterminée par un grand nombre d'observations, est donnée par la distribution de Poisson (38).

$$P_{N_i} = \frac{n^{N_i} \exp(-n)}{N_i!}$$

Dans ce cas, l'écart quadratique moyen σ est peu différent de $\sqrt{N_i}$. On définit alors la précision, pour laquelle il existe 84,3 % de chance que la vraie valeur soit dans l'intervalle $n \pm \sqrt{2} \cdot \sigma$.

Dans le cas où le mouvement propre B du compteur ne peut pas être négligé devant le taux de comptage C obtenu avec l'échantillon, le taux de comptage A , propre à celui-ci est calculé par soustraction des deux variables indépendantes aléatoires B et C . Si X_1 est le nombre des déterminations de C et X_2 celui de B , donnant comme valeurs moyennes respectives $\bar{C}$ et $\bar{B}$, l'écart quadratique moyen pour le taux de comptage propre à l'échantillon est :

$$\frac{\sigma}{\bar{A}} = \frac{1}{X_1} \sqrt{\bar{C}} + \frac{1}{X_2} \sqrt{\bar{B}}$$

Si, le nombre total de déterminations, $X_1 + X_2$ est fixé, le minimum de $\frac{\sigma}{\bar{A}}$ est obtenu lorsque

$$\frac{X_1}{X_2} = \sqrt{\frac{\bar{C}}{\bar{B}}}$$

Il apparaît qu'il n'y a pas intérêt à augmenter considérablement le nombre de déterminations du bruit de fond par rapport à celui de l'échantillon.

Pour savoir s'il est souhaitable d'éliminer une mesure dont la valeur s'écarte fortement de la moyenne, le critère de Chauvenet est le plus utilisé. Pour l'appliquer, on se sert de la table I donnant les rapports de la déviation maximale observable à la déviation standard, pour diverses valeurs du nombre de déterminations. Si le rapport calculé pour la valeur suspecte est plus grand que celui de la table, la valeur suspecte est éliminée et la moyenne recalculée. Ce test est sans grande signification pour un nombre de mesures inférieur à 5.

TABLE I

Nombre de mesures	6	7	8	9	10	20
Rapport	1,73	1,8	1,87	1,91	1,97	2,24

Pour 10 déterminations du mouvement propre et de l'activité du gaz radioactif, la précision pour une pression de l'ordre de 1 Torr est de 0,37 %.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DU BENZENE SUR NICKEL DE RANEY

I. MODE OPERATOIRE

a - Introduction du catalyseur dans la balance

Le nickel de Raney étant pyrophorique, il est conservé dans la soude N et toujours manipulé en milieu liquide. Il est lavé à l'eau plusieurs fois jusqu'à neutralité puis pesé au picnomètre. La différence des poids du picnomètre contenant le nickel, et du picnomètre rempli d'eau pure est proportionnelle à la masse du nickel introduit. Une expérience d'étalonnage donne le coefficient de proportionnalité. Pour cela, une quantité connue de nickel a été pesée humide puis séchée sous vide à 200° C dans une ampoule de verre. Ceci permet de connaître le poids réel du nickel de Raney. Pour les quantités de nickel utilisées, de l'ordre de 350 mg, la pesée au picnomètre est imprécise, mais permet d'introduire dans la balance une quantité de nickel sûrement comprise entre les limites de compensation possible ± 50 mg. La masse équilibrant exactement la tare ayant été déterminée, il suffit d'y ajouter la compensation nécessaire pour équilibrer la balance, après désorption de l'échantillon sous vide, et de soustraire la masse de la nacelle, pour avoir une pesée plus précise de la quantité de nickel de Raney introduite. Après pesée au picnomètre, le nickel est tassé dans l'eau sous forme d'un petit cylindre puis placé humide dans la nacelle, ceci pour éviter que, lors de la vaporisation des gaz adsorbés sur le nickel, les grains isolés ne soient éjectés. Le tout est introduit dans la balance par l'extrémité inférieure ouverte au chalumeau du tube laboratoire du côté échantillon. Celui-ci est alors ressoudé rapidement et la pellicule d'eau entourant le nickel, gelée à l'aide d'un bain d'azote liquide, tandis que la balance est mise sous vide. L'évaporation de l'eau refroidissant constamment l'échantillon, la pellicule de glace protège le nickel jusqu'à ce qu'un bon vide soit obtenu. Les nacelles en "Pyrex" utilisées dans ces expériences ont une forme sphérique et une ouverture minimum sur le côté, pour éviter que, lors de l'établissement du vide, les molécules résiduelles de gaz, dont le libre parcours moyen est considérable ne viennent frapper directement le nickel. La prise de poids de l'échantillon dans ces conditions, sous vide, ne dépasse pas 0,01 mg par heure. Lorsqu'une pression inférieure à 10^{-3} Torr est obtenue, et avant que la pellicule de glace n'ait

été évaporée, la pompe à palettes est isolée de la réserve de vide primaire. Il ne reste sur l'échantillon que de l'hydrogène et de l'eau. Seul l'hydrogène est refoulé dans la réserve de vide primaire et il est alors possible de mesurer la quantité d'hydrogène déplacée du catalyseur, sous vide à la température ambiante, comme cela est précisé dans le paragraphe suivant.

Le benzène marqué est admis dans la balance par l'intermédiaire d'une vanne métallique, de façon que la pression ne dépasse jamais la pression d'équilibre choisie. L'activité de la phase gazeuse est enregistrée ainsi que les variations de masse.

Toutes les isothermes ont été faites à 24° C.

b - Mesure de la quantité d'hydrogène dégagé

Dans toutes les expériences, le seul gaz non condensable à la température de l'azote liquide avec une pression de vapeur saturante négligeable, est l'hydrogène. Il suffit donc de mesurer l'augmentation de la pression dans la réserve de vide primaire, lors de la mise sous vide de la balance, pour avoir une mesure de la quantité d'hydrogène dégagé tandis que les vapeurs organiques sont condensées dans le piège de grande surface intérieure, plongé dans l'azote liquide, qui isole la balance du système de pompage.

La mesure de la pression dans la réserve de vide primaire (P_r) se fait à l'aide d'une jauge de MacLeod. Un étalonnage préliminaire, fait en cassant des ampoules contenant une quantité connue d'hydrogène dans la balance et en mesurant l'augmentation de pression correspondante dans la réserve de vide primaire, permet de relier P_r à la quantité d'hydrogène introduit : V_h . Si P_r est exprimé en Torr et V_h en ml dans les conditions normales de température et de pression :

$$V_h = 3,7 \cdot 10^{-2} P_r$$

Les pompes à diffusion de mercure utilisées ne peuvent fonctionner que si la pression dans la réserve de vide primaire ne dépasse pas 1,5 Torr. La quantité maximale d'hydrogène qu'il est possible de mesurer, le volume de la réserve étant de l'ordre de 6 litres, est donc de 12 ml dans les conditions normales de température et de pression.

c - Etude de la composition de la phase gazeuse désorbée

Après adsorption du benzène sous une pression de l'ordre de 0,1 Torr, sur le nickel de Raney, la condensation à la température de l'azote liquide des vapeurs organiques, entraîne la désorption d'environ 1,5 mg de produits

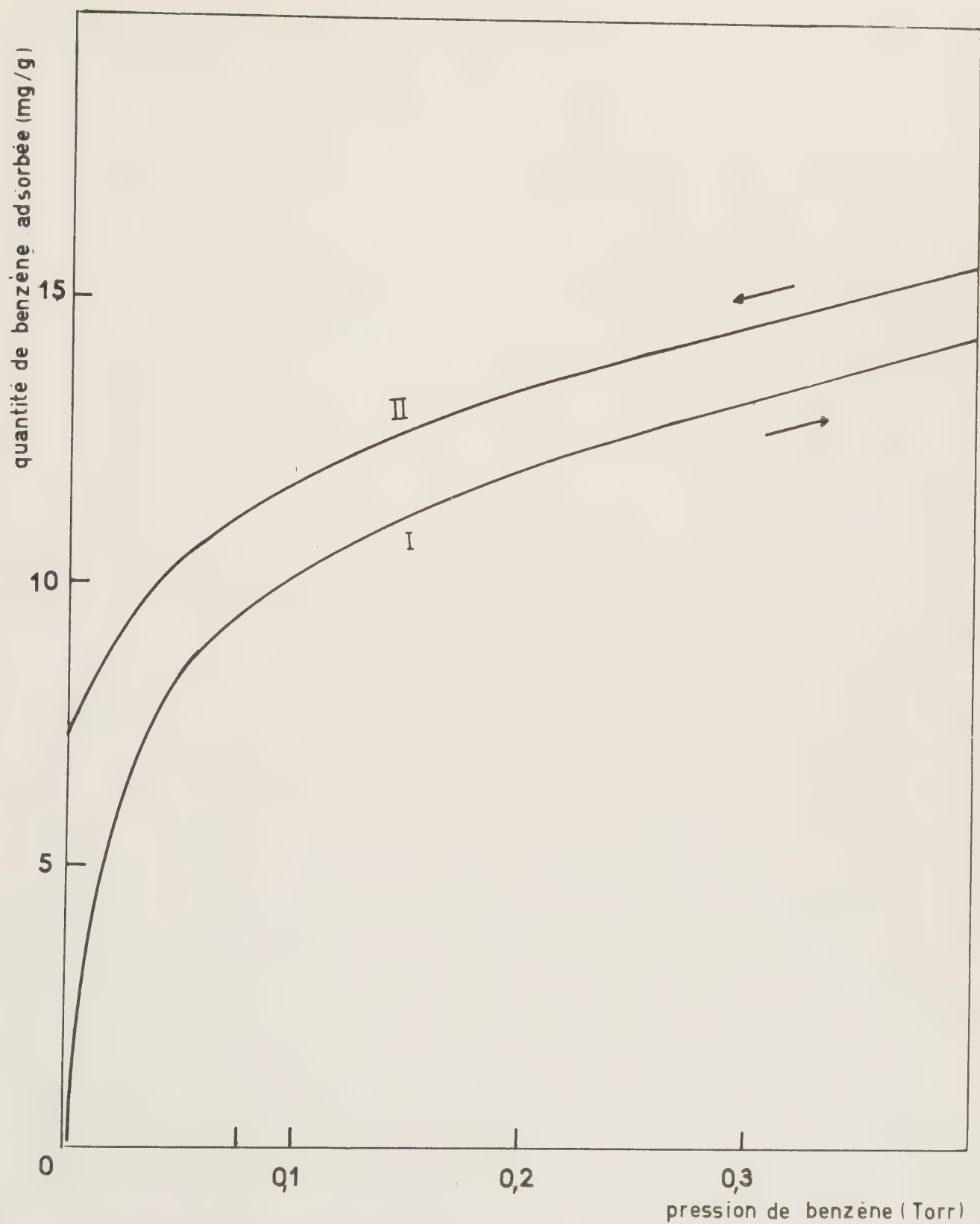


FIGURE 13 - ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DESORPTION DE BENZENE
SUR LE NICKEL RANEY

organiques et abaisse l'activité de la phase gazeuse à une valeur proche de celle du mouvement propre. La quantité de produits organiques désorbés est donc de l'ordre de 2 à 3 fois celle qui était présente à l'équilibre sous forme de vapeur. Une étude chromatographique d'échantillons recueillis en condensant à la température de l'azote liquide, dans des ampoules reliées à la balance puis scellées, les vapeurs organiques, représente donc bien la composition de la phase désorbée.

La colonne de chromatographie en phase gazeuse utilisée est constituée de Chromosorb imprégné de 17 % de Carbowax. La température est maintenue à 60° C, et le gaz vecteur constitué par de l'hydrogène. Il est alors possible de séparer le benzène, le cyclohexène, le cyclohexane et les produits polymérisés avec une sensibilité de l'ordre de 1 partie pour 10^4 et de comparer les quantités respectives à l'aide d'un catharomètre relié à un intégrateur, avec une précision relative de l'ordre de 2%.

II. ISOTHERMES D'ADSORPTION

a - Adsorption globale

Pour toutes les expériences, le nickel de Raney est préalablement désorbé sous vide à 24° C jusqu'à ce que sa masse se stabilise. La quantité d'hydrogène recueilli est en moyenne de 8 ml/g. Nous avons mesuré la masse totale adsorbée, pour des pressions de benzène à l'équilibre croissantes (introductions successives de benzène), puis décroissantes (pompages successifs). Les isothermes (24° C) d'adsorption (I) et de désorption (II) ainsi obtenues sont tracées sur la figure 13. La courbe II est nettement au-dessus de la courbe I et ne revient pas à l'origine lorsque la pression est abaissée à 10^{-5} Torr. La quantité irréversiblement adsorbée est de l'ordre de 2,7 mg sur 400 mg de catalyseur. Elle ne peut pas être attribuée à une dérive de la balance, ni à une hystérésis due à la porosité du catalyseur, le domaine de pression relative étant très inférieur à 10^{-3} . Il faut donc l'attribuer à la formation d'un composé adsorbé fortement sur le catalyseur.

Lors de la désorption (courbe II), une certaine quantité d'hydrogène a été pompée tandis que l'étude chromatographique des vapeurs organiques, condensées à la température de l'azote liquide montre la présence de plus de 99 % de benzène et de traces de cyclohexane. Il semble donc que l'hydrogène recueilli ne puisse provenir que de la surface du catalyseur ou du complexe adsorbé. Il est donc nécessaire de corriger les données pondérales (m) de la masse correspondant au volume d'hydrogène dégagé (v). Si celui-ci est exprimé en ml ramené

aux conditions normales de température et de pression, on a alors la masse de benzène adsorbée (m')

$$m' = m + 0,089 v$$

m et m' sont exprimés en mg.

Pour permettre d'appliquer cette correction, chaque adsorption sous une pression P donnée est suivie d'une désorption sous vide qui entraîne l'hydrogène dans la réserve de vide primaire où la quantité recueillie est mesurée comme il a été décrit au paragraphe précédent. Il faut remarquer que, dans ces conditions, la présence de cyclohexane n'a plus été détectée dans la phase désorbée. Il semble donc que l'hydrogénation du benzène constatée précédemment, soit due à l'hydrogène présent dans la phase gazeuse et non à celui adsorbé à la surface du catalyseur.

Il faut remarquer, qu'en l'absence de données sur la quantité d'hydrogène désorbé, à chaque point, la courbe I précédente ne donne pas la masse réelle de benzène adsorbé en fonction de la pression. Cette valeur peut cependant être obtenue en suivant le protocole expérimental décrit ci-dessus lors de la première adsorption-désorption sur un catalyseur frais (courbe III, figure 14). Si maintenant, une première adsorption conduit au point A de la courbe III et que le vide est ensuite réalisé au-dessus du catalyseur, il reste une quantité de produit adsorbé irréversiblement : point B. Pour la commodité de la démonstration, sa valeur est représentée par un point B' sur la même verticale que A. Si cette expérience est répétée plusieurs fois avec une pression de benzène à l'équilibre constante, l'adsorption totale est représentée successivement par A, C, E et l'adsorption irréversible par B', D', F'. On constate alors que les segments AB', CD' et EF' sont égaux, ce qui signifie que l'adsorption réversible est constante. Nous avons remarqué que conjointement à l'augmentation de l'adsorption irréversible, une quantité croissante d'hydrogène était désorbée.

Ces deux types d'adsorption du benzène ont donc été étudiés séparément et la quantité d'hydrogène libéré a été comparée à l'adsorption irréversible du benzène.

b - Adsorption réversible

Cette adsorption ne semble pas dépendre de la quantité d'hydrogène recueillie, mais varie avec la pression de benzène à l'équilibre d'adsorption. Les masses m , calculées par différence entre la masse adsorbée totale et la

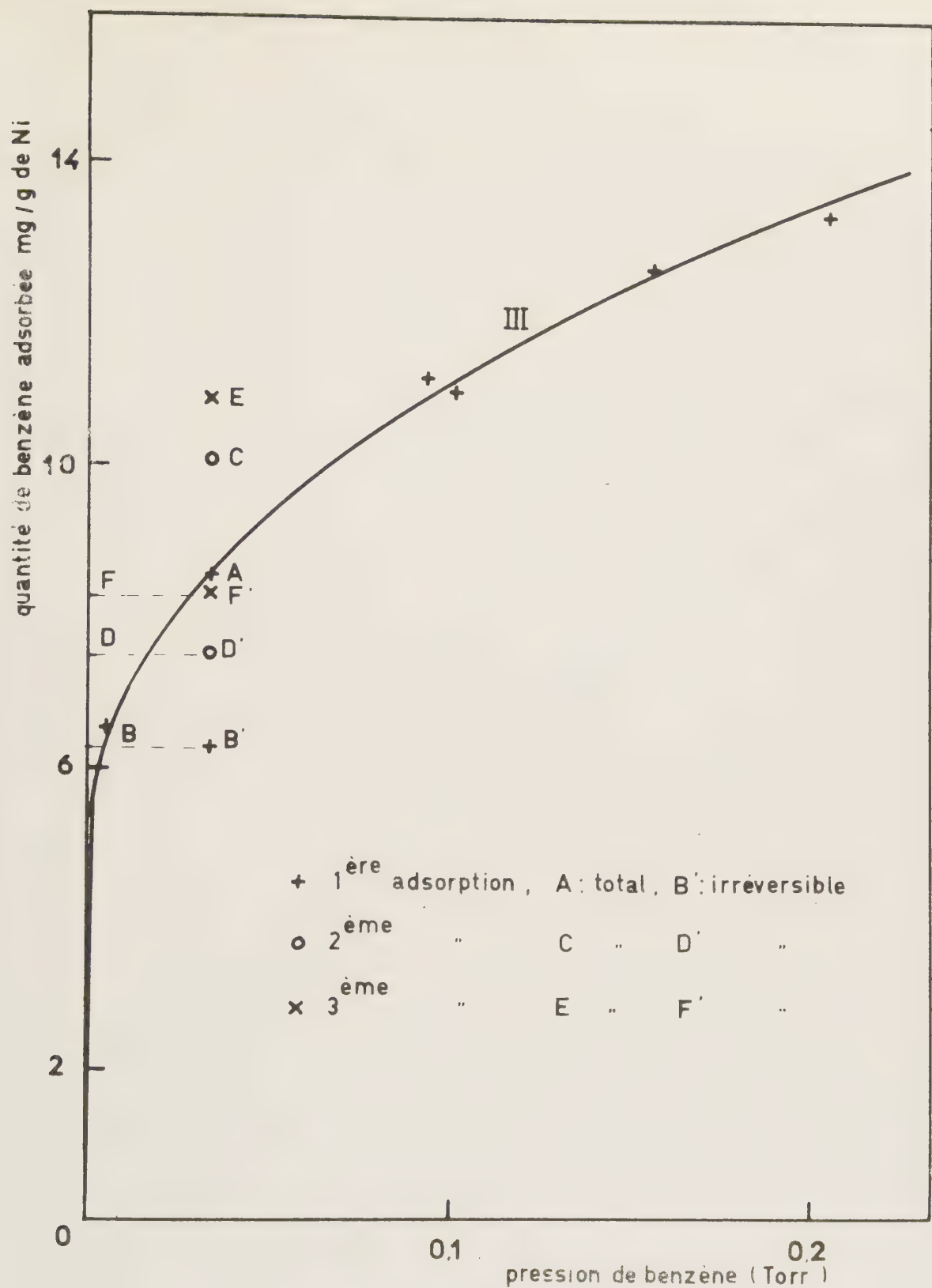


FIGURE 14 - ISOTHERME D ADSORPTION DU BENZENE SUR LE NICKEL DE RANEY

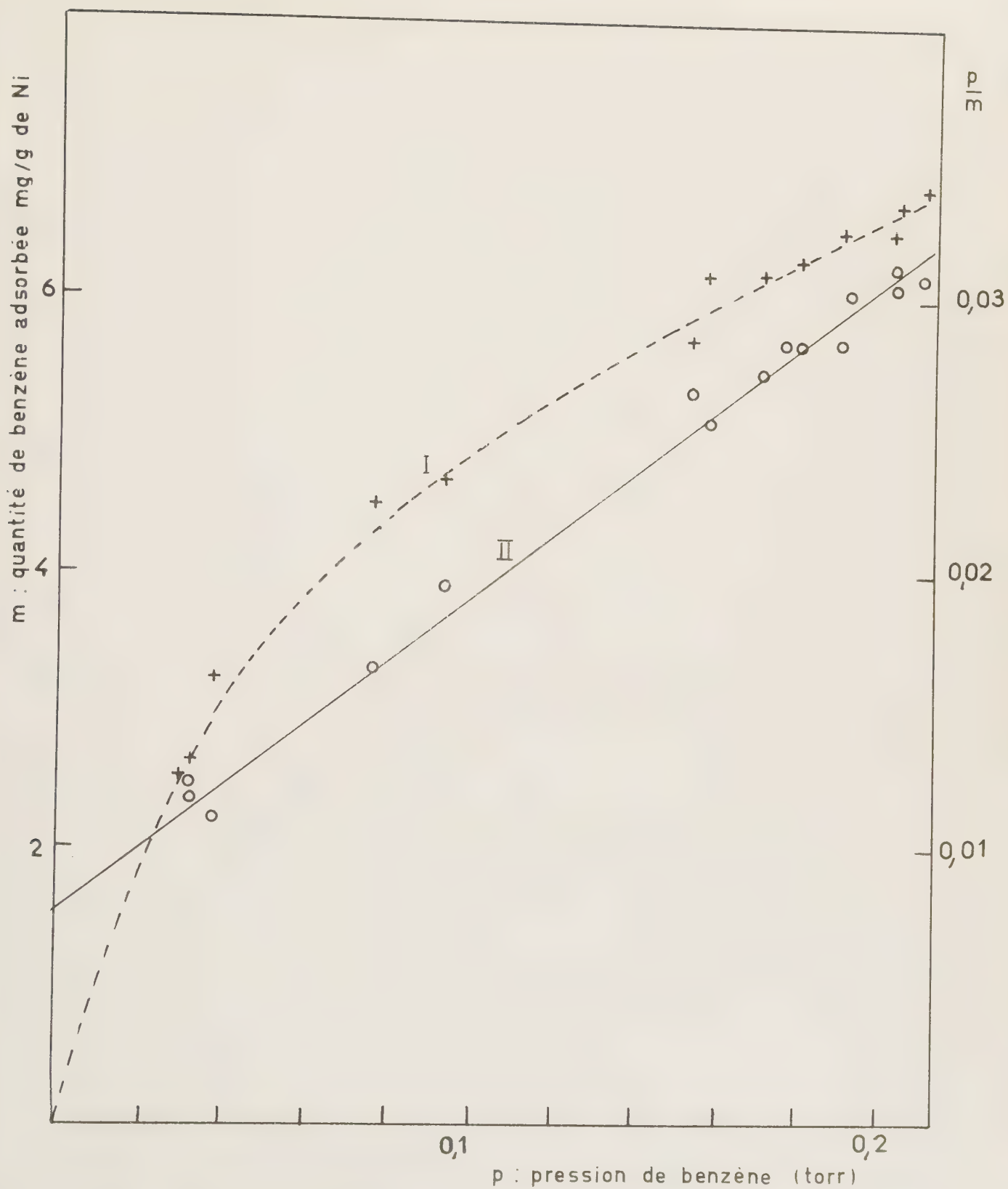


FIGURE 15 - ISOTHERME D ADSORPTION REVERSIBLE ET TRANSFORMEE LINEAIRE SUIVANT L'EQUATION DE LANGMUIR

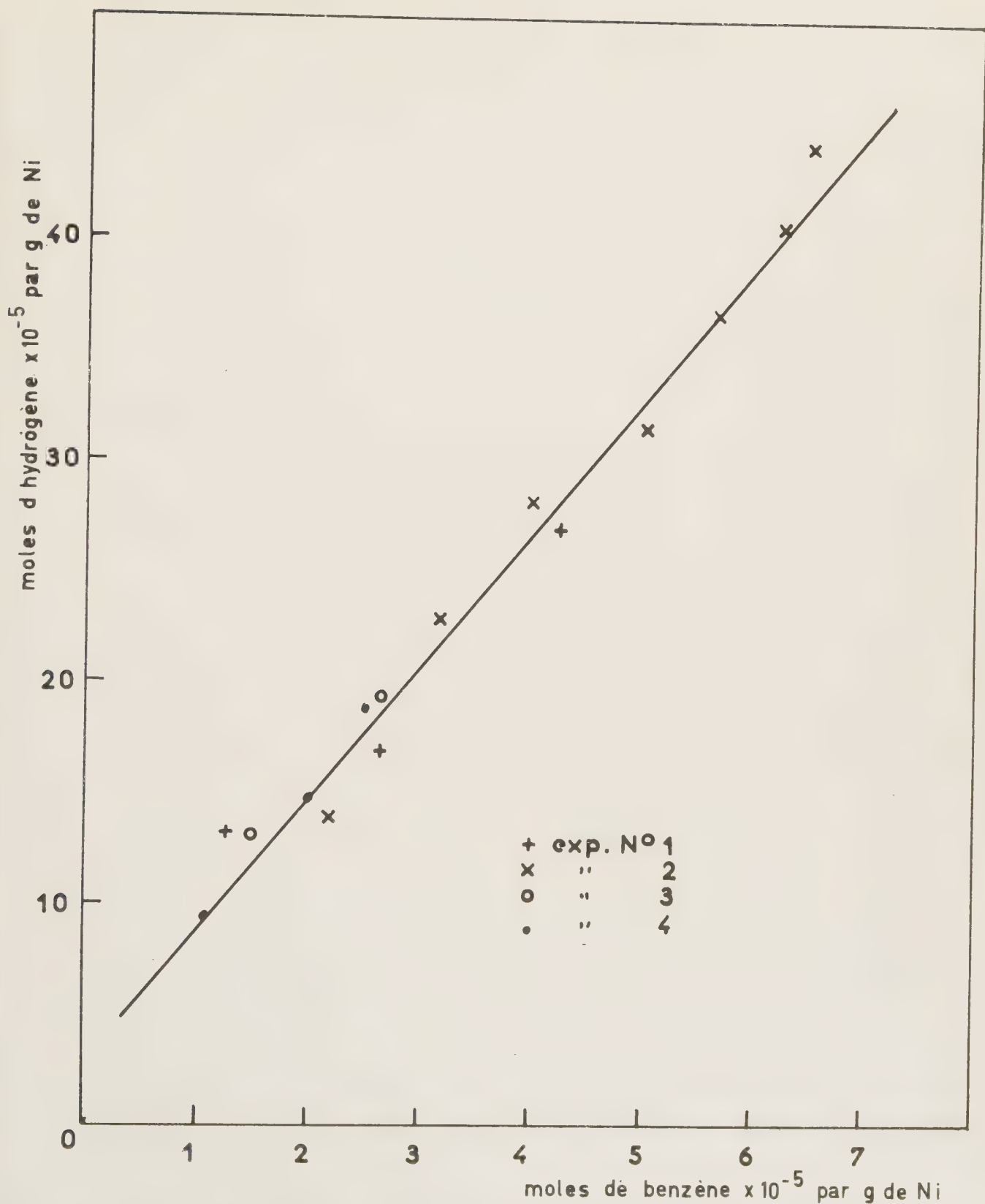


FIGURE 16- RELATION ENTRE L'HYDROGENE DEGAGE ET LE BENZENE ADSORBE IRRVERSIBLEMENT

masse adsorbée irréversiblement, portées sur un graphique en fonction de la pression P d'équilibre atteinte lors de l'adsorption, permettent de tracer l'isotherme d'adsorption réversible (courbe I de la figure 15). La transformée linéaire suivant l'équation de Langmuir (12) est obtenue en portant $\frac{P}{m}$ en fonction de P. En effet, si m_0 est la masse adsorbée sur une monocouche et λ une constante :

$$\frac{P}{m} = \frac{1}{\lambda m_0} + \frac{1}{m_0} P$$

Ceci semble bien être vérifié sur la courbe I' dont la pente permet de calculer $m_0 = 10,5$ mg par gramme de catalyseur et l'ordonnée à l'origine, une chaleur d'adsorption Q de l'ordre de 7 KCal mole^{-1} , dans le cas où le modèle de Langmuir pourrait s'appliquer.

L'étude chromatographique de la phase désorbée, faite de la façon décrite au paragraphe I du chapitre VI, ne montre pas la présence d'autre composé que le benzène.

c - Adsorption irréversible

La quantité de benzène adsorbé irréversiblement pour une même pression de benzène à l'équilibre n'est pas constante mais varie avec la quantité d'hydrogène recueilli (points B', D', F' de la courbe III, figure 14). Il n'est donc pas possible de tracer l'isotherme d'adsorption correspondante. Cependant, celle-ci semble atteindre un palier pour les valeurs de la pression de benzène supérieures à 0,05 Torr et ne dépend plus alors que de la quantité d'hydrogène désorbé. Nous avons essayé d'établir une relation entre ces deux quantités en comparant la quantité totale d'hydrogène recueilli (lors de la désorption préalable et lors de l'adsorption) à la quantité de benzène adsorbé irréversiblement. On obtient en moyenne 5,5 molécules d'hydrogène dégagées par molécule de benzène. Cependant, le nickel de Raney étant pyrophorique, sa mise sous vide est délicate et la quantité d'hydrogène recueilli lors de sa désorption préalable, peut être inférieure à celle réellement désorbée. Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons porté sur un graphique la différence des masses de benzène adsorbées irréversiblement lors de la $n^{\text{ième}}$ adsorption et lors de la première, en fonction de la quantité totale d'hydrogène déplacée lors des n désorptions successives. Les points obtenus pour les différentes expériences s'alignent sur une droite dont la pente exprimée en molécules d'hydrogène déplacées par molécule de benzène adsorbée irréversiblement est de 5,7 soit 6 environ (figure 16).

Une simple carburation du nickel qui entraînerait le dégagement de 6 atomes d'hydrogène de la surface du nickel et de 6 autres provenant du benzène, pourrait expliquer les résultats obtenus. Pour s'assurer de l'absence de ce phénomène, nous avons fait réagir le complexe adsorbé avec de l'hydrogène en excès. Une pression de 16 Torr d'hydrogène a été introduite dans l'enceinte réactionnelle contenant 335 mg de catalyseur sur lequel 3,2 mg de benzène ont été adsorbés irréversiblement. La pression partielle des composés marqués au ^{14}C , nulle au moment de l'introduction de l'hydrogène augmente alors rapidement tandis que la masse adsorbée décroît jusqu'à une position d'équilibre. La condensation dans l'azote liquide des vapeurs organiques fait de nouveau diminuer la masse adsorbée, tandis que la pression partielle des composés marqués décroît lentement. La vaporisation des vapeurs organiques condensées ramène la masse adsorbée à la valeur de l'équilibre précédent. Par condensation prolongée, nous avons pu désorber 90 % de la masse initialement présente.

L'étude chromatographique de la phase désorbée a montré qu'elle était constituée par :

- 100 parties de cyclohexane
- 2 à 3 parties de benzène
- 1 à 2 parties d'hydrocarbures saturés à chaîne linéaire.

Ce résultat montre qu'une carburation de la surface du catalyseur, qui entraînerait une destruction complète du cycle benzénique, ne peut être considérée comme importante.

La quantité maximale de benzène adsorbé irréversiblement a été de 12 mg par gramme de catalyseur, ce qui correspond à $0,93 \cdot 10^{20}$ molécules.

CHAPITRE V

DISCUSSION

I. INTRODUCTION

Comme il est indiqué au chapitre I, la structure du benzène chimisorbé sur le nickel n'est pas parfaitement connue. Diverses hypothèses ont été émises (9,10,11), mais aucune n'a pu être complètement vérifiée. Les différences dans la composition de divers catalyseurs au nickel utilisés pourraient expliquer les divergences constatées et l'hydrogène adsorbé à la surface du nickel de Raney, comme sa teneur résiduelle en aluminium peuvent lui conférer un comportement particulier. La présence d'hydrogène dans la phase gazeuse après adsorption de la première couche de benzène a nécessité la mesure de la pression partielle de l'adsorbat. Ce problème a été résolu à l'aide de molécules marquées au ^{14}C . La détermination des quantités adsorbées par gravimétrie a permis de mettre en évidence deux types d'adsorption, l'une réversible et l'autre irréversible, étudiés séparément.

II. ADSORPTION REVERSIBLE

La chromatographie en phase gazeuse des vapeurs organiques désorbées sous vide après adsorption de benzène sur le nickel de Raney a montré que celles-ci sont constituées de benzène pur. Dans le domaine de pression étudié, l'isotherme correspondante (24°C) paraît suivre la loi de Langmuir. Il est alors possible de calculer la masse théoriquement adsorbée sur 1 gramme de catalyseur, en couche unimoléculaire : 10,5 mg. L'aire occupée par une des molécules, en admettant qu'elles sont réparties uniformément à la surface du catalyseur, serait de $110\text{ \AA}^2$. Cette valeur importante alliée à la faible pression relative nécessaire à un taux de recouvrement θ théorique de 0,8, semble indiquer qu'il ne s'agit pas d'une adsorption physique par-dessus la couche d'hydrogène et de benzène adsorbés chimiquement. Une série d'adsorptions sous une même pression, suivies de désorptions sous vide a montré que la quantité de benzène adsorbé réversiblement se fixe très rapidement et ne dépend pas de celle qui est adsorbée irréversiblement. L'énergie mise en jeu semble relativement grande et pourrait faire admettre l'action de forces de Van der Waals fortes ou celle de liaisons chimiques faibles. L'indépendance des quantités

adsorbées réversiblement et irréversiblement peut indiquer que ces adsorptions se font sur des sites différents (atomes d'aluminium, faces cristallines ou défauts de structure).

Selwood ⁽¹⁹⁾ a déduit de mesures magnétiques que l'hydrogénation du benzène sur un catalyseur au nickel supporté sur kieselguhr se faisait par l'intermédiaire du benzène retenu par des forces de Van der Waals. Nous mêmes avons trouvé des traces de cyclohexane lorsqu'une quantité très faible d'hydrogène (celui qui est désorbé de la surface du catalyseur lors de l'adsorption du benzène) était laissée en contact avec les deux formes de benzène adsorbé (chapitre IV, paragraphe II). Cependant, nous avons montré que l'hydrogénation du complexe fortement chimisorbé était très facile et pratiquement complète à 24° C et sous 16 Torr d'hydrogène. Il est néanmoins possible que l'hydrogène en excès rende possible la désorption de presque tout le benzène chimisorbé et que l'hydrogénation ait en effet lieu sur la molécule adsorbée alors réversiblement. Dans ce cas, il est probable que si la pression de benzène est nulle au moment de l'introduction de l'hydrogène (ce qui est le cas pour l'expérience décrite au paragraphe II, chapitre IV), une partie du benzène soit complètement désorbée avant d'être hydrogénée. Nous avons effectivement trouvé 2 à 3 % de benzène dans la phase désorbée, mais cette proportion est relativement faible et ne peut constituer une preuve suffisante.

III. ADSORPTION IRREVERSIBLE

L'adsorption irréversible d'une molécule de benzène s'accompagne de la désorption de 5 à 6 molécules d'hydrogène et conduit à la formation d'un complexe fortement chimisorbé. Ce dernier, par réaction avec de l'hydrogène en excès à 24° C donne du cyclohexane (en passant éventuellement par un état adsorbé réversiblement), avec un rendement de 90 % qui semble exclure une carburation de la surface du nickel. En supposant une répartition uniforme des plans cristallins (111) (110) (100), le nombre d'atomes de nickel présents à la surface de 1 gramme de catalyseur est d'environ $11,5 \times 10^{20}$, la quantité maximale de benzène que nous y avons adsorbé irréversiblement a été environ 12 mg soit 0,93 molécules. Nous disposons donc de quelques 12 atomes de Ni par molécules de benzène.

Ces résultats peuvent indiquer une adsorption chimique à plat, sans rupture du cycle carboné, en accord avec l'hypothèse de Balandin ⁽¹⁸⁾. Dans ce cas, l'adsorption irréversible d'une molécule de benzène entraînerait la désorption de 6 atomes d'hydrogène (en admettant que l'hydrogène est adsorbé à la

surface du catalyseur sous forme Ni-H), les 4 à 6 autres provenant alors d'un affaiblissement des liaisons Ni-H voisines, par effet inductif. Il est possible qu'il se forme alors des liaisons hydrogène entre la molécule de benzène et les sites libérés, ce qui affaiblirait les liaisons C-H et faciliterait les échanges isotopiques hydrogène-deutérium et hydrogène-tritium ^(22, 23).

CONCLUSIONS

L'emploi comme scintillateur d'un monocristal de CaF_2 dopé à l'euprasiu a permis le repérage des molécules de l'adsorbat marquées par le ^{14}C émetteur β de très faible énergie. Il a été ainsi possible de mesurer la pression partielle du benzène à l'équilibre d'adsorption sur le nickel de Raney bien que celle-ci s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui aurait perturbé des mesures par manométrie classique. L'utilisation d'une microbalance à compensation électrique de surcharge, travaillant dans une enceinte uniquement constituée de verre et de métal, sous vide poussé a permis de mesurer avec précision les masses de réactif adsorbé.

Une adsorption réversible a été mise en évidence et l'isotherme correspondante tracée. Il semble que cette adsorption soit indépendante de la quantité de benzène adsorbé irréversiblement et ne modifie pas la composition du réactif.

L'adsorption irréversible a été reliée à la quantité d'hydrogène dégagé. Il a été trouvé que, lors de l'adsorption irréversible d'une molécule de benzène, 5 à 6 molécules d'hydrogène se dégagent. On en a déduit la possibilité d'une configuration à plat de la molécule adsorbée, en accord avec la théorie de Balandin ⁽¹⁸⁾.

Il a été aussi possible de suivre l'évolution des produits carbonés désorbés lors de l'hydrogénation à la température ambiante du complexe chimisorbé. L'étude chromatographique des composés obtenus qui montre la présence de plus de 90 % de cyclohexane et l'absence de cyclohexène, permet de penser que les liaisons π participent à la chimisorption et qu'il n'y a pas de rupture du cycle carboné. Il semble que cette réaction soit équilibrée.

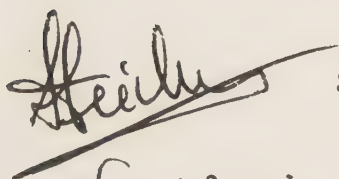
BIBLIOGRAPHIE

- (1) RANEY M., U.S., Patent I 628 191, (1927)
- (2) FOUILLOUX P., Thèse LYON, (1969)
- (3) REPPELIN M., Thèse C.N.A.M., LYON, (1971)
- (4) BEECK O., SMITH A., WHEELER A., Proc. Roy. Soc., A 177, 1626, (1940)
- (5) YU Y.F., CHESSICK J.J., ZETTLEMOYER A.C., J. Phys. Chem., 63, 1626, (1959)
- (6) FREIDLIN N., ZIMINOVA I., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 74, 955, (1950)
- (7) ZILINSKI N.D., Zh. Fiz. Khim., 6, 1145, (1935)
- (8) ZUROS Z.C., PETRO J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 19, 379, (1959)
- (9) PITKELY R., GOBLE A., Act. Congr. Intern. Catalyse 2ème, PARIS, 2, 1851, (1960), (Technip., Paris 1961)
- (10) TETENYI P., BABERNICS L., SCHACHTER K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 61, 367-380, (1969)
- (11) BALANDIN A.A., Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshestva, Chast'Khim, 61, 909, (1929)
- (12) LANGMUIR I., J. Am. Chem. Soc., 40, 1361, (1918)
- (13) FOWLER R.H., GUGGENHEIM E.A., Statistical Mechanics, Cambridge University Press, (1956)
- (14) BRUNAUER S., EMMET P. M., TELLER E., J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938)
- (15) SELWOOD P.W., PHILLIPS T.R., ADLER S., J. Amer. Chem. Soc., 76, 309, (1938)
- (16) SELWOOD P.W., J. Amer. Chem. Soc., 83, 2853, (1961)
- (17) CUNNINGHAM R.E., GWATHMEY A.T., Advances in Catalysis, Vol. 9, Academic Press Edit., N.Y. 1957, p. 25
- (18) BALANDIN A.A., Advances in Catalysis, Vol. 19, Academic Press Edit., N. Y. 1969, p. 2-210
- (19) SELWOOD P.W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 4637, (1957)
- (20) MARTIN G.A., IMELIK B., PRETTRE M., J. Chim. Phys., 66, 1682, (1969)
- (21) ERKELENS J., EGGINK-DU-BURK S.H., J. Catal., 15, 62, (1969)
- (22) ANDERSON J.R., KEMBALL C., Advances in Catalysis, Vol. 9, Academic Press Edit., N.Y. 1957, P. 51
- (23) THOMSON S., WALTON A., Trans. Faraday Soc., 53, 821, (1957)
- (24) SUHRMANN R., Advances in Catalysis, Vol. 9 , Academic Press Edit., N.Y. 1957, p. 88
- (25) CLARKE J.T., J. Phys. Chem., 68, 884, (1964)
- (26) BEURTON G., Thèse LYON, (1971)

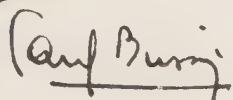
- (27) GORDON S., BURTON M., Discussion Faraday Soc., 12, 88, (1952)
- (28) MANION J.P., BURTON M., J. Phys. Chem., 56, 560, (1952)
- (29) MELANDER L., Isotope Effect on Reaction Rates, Modern Concepts in Chemistry, Ronald Press Compagny, N.Y. 10, 1960, p. 15
- (30) JAMEY J.P., Thèse LYON, (1966)
- (31) NOAKES J.E., KIM S.M., STIPP J.J., Proceedings of the sixth International Conference Radiocarbon and Tritium Dating, N.B.S., n° 650 652 p. 68 (1965)
- (32) JAMEY J.P., URBAIN H., TRAMBOUZE Y., Bull. Soc. Chim., 9, 2777, (1966)
- (33) FOUILLOUX P., RENOUPREZ A.J., MARTIN G.A., MORAWECK B., IMELIK B., PRETTRE M. J. Catal. sous presse)
- (34) ABASSIN J.J., BESNARD G., HARTMANSHENN R., Note de travail E.S.U. 931, C.E.N., SACLAY
- (35) JAFFEY H., Argonne National Laboratory, A.N.L. 4875, Physics, September 1952
- (36) MILAZZO C., Ann. Chim., 46, 1105, (1956)
- (37) MILLER G.A., J. Chem. Eng. Data, 7, 353, (1962)
- (38) FRIEDLANDER G., KENNEDY J.W., Chimie Nucléaire et Radiochimie, DUNOD Edit. PARIS 1960, p. 265

Vu.

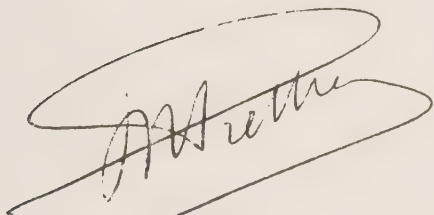
Les membres du jury :



S.J. TEICHNER



P. BUSSIÈRE



M. PRETTRE



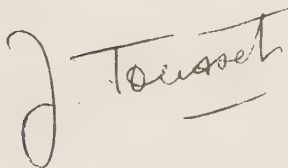
B. IMELIK

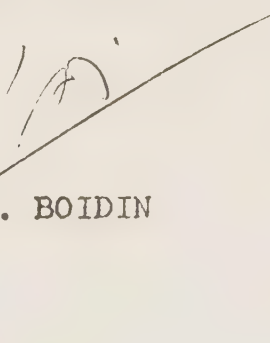
Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 25 février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. TOUSSET




J. BOIDIN



